

---

Université Toulouse III Paul Sabatier

# HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

## ETUDE THÉORIQUE DE COMPOSÉS À PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES REMARQUABLES : INTERACTIONS MICROSCOPIQUES ET PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES

Nicolas Suaud  
suaud@irsamc.ups-tlse.fr

Soutenue le 09/12/2016 devant un jury composé de :

*Rapporteurs* Emmanuel Cadot, Ilaria Ciofini et Nicolas Ferré

*Examineurs* Eugenio Coronado, Nathalie Guihéry et Josep M. Poblet

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, IRSAMC



# Remerciements

Je tiens à remercier tout particulièrement Nathalie, Jean-Paul et Hélène pour le plaisir que j'ai à travailler avec eux et l'attention permanente qu'ils me portent.

Un grand merci à Corentin, Rémi, Vijay, Barthélémy, Benjamin, Florian, Julie, Lalita, Lionel, Luis, Mohammed, Ondrej, Roland, Zahra, Tim pour les moments agréables, scientifiques et humains, que j'ai partagés avec eux durant leur période de thèse ou de stage.

Merci à Nadia, Daniel, Fabienne, Martial, Jean-Louis, Marie-Bernadette, Fernand, Mathias, Stefano, Jérôme, Cyril, Georges et Trond ; à Alejandro, Modesto, Luis, Salva, Boris et Eugenio ; à Xaví, Coen, Josep et Rosa ; à Jacques ; à Emmanuel, Pierre, Sébastien et Anne ; à Céline, Jean-Pascal, Lionel, Azzedine et Gabor ; à Carmen ; à Vincent, Boris, Mickaël, à Tallal et Anne-Laure

Mes remerciements à Matthieu Perreira Da Silva pour son canevas  $\text{L}\text{\AA}\text{X}$ , qu'il met à disposition gracieusement, que j'ai utilisé pour la rédaction de ce manuscrit et pour l'aide qu'il m'a apporté.

Merci à Olga et Nikita pour leur soutien quotidien, à tous mes proches, particulièrement mes adorables nièces et neveux, à celles et ceux qui ne sont plus. Merci à Denise, à André.

Une pensée pour Dudu, Jean-Pierre et Jean-Claude.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Table des matières</b>	<b>v</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Principaux travaux de recherche</b>	<b>5</b>
<b>1 Développements méthodologiques</b>	<b>7</b>
1.1 Orbitales adaptées au calcul des propriétés magnétiques de systèmes organiques	7
1.1.1 Origine de l'excessive localisation des OM CASSCF	7
1.1.2 Principe de la méthode	9
1.1.3 Résultats	11
1.1.4 Conclusions et perspectives	14
1.2 Évaluation de mécanismes subtils à partir de calculs DFT	16
1.2.1 Couplage entre centres magnétiques de spin S=1	16
1.2.2 Composés à double-échange	20
1.3 Hamiltoniens intermédiaires	23
1.3.1 Habillage colonne	24
1.3.2 Habillage diagonal spécifique par état	24
1.3.3 Habillage mixte	25
1.3.4 Applications	26
1.4 Ma contribution	32
<b>2 Les ions polyoxométallates</b>	<b>35</b>
2.1 Introduction	35
2.1.1 Présentation générale	35
2.1.2 Propriétés magnétiques des ions polyoxométallates	37
2.2 Qualité de l'évaluation des interactions entre centres magnétiques à partir de calculs sur des fragments immergés : étude de Mo <sub>6</sub> et Mo <sub>5</sub> W	38
2.2.1 Principe des calculs sur des fragments immergés	38
2.2.2 Description des POM Mo <sub>6-x</sub> W <sub>x</sub>	39

2.2.3	Principe de l'étude . . . . .	40
2.2.4	Résultats . . . . .	42
2.2.5	Conclusion sur la validité des calculs sur des fragments immergés . . . . .	46
2.3	Propriétés magnétiques des $\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x$ réduits par 2 électrons . . . . .	47
2.3.1	Approche « fragments immergés + hamiltonien modèle » . . . . .	47
2.3.2	Propriétés du $\text{Mo}_6$ . . . . .	47
2.3.3	Propriétés du $\text{Mo}_5\text{W}$ . . . . .	49
2.3.4	Propriétés du reste de la série des $\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x$ . . . . .	53
2.4	Origine du fort couplage antiferromagnétique des ions polyoxométallates réduits par un nombre pair d'électrons . . . . .	55
2.4.1	Étude du $\text{W}_{12}$ . . . . .	56
2.4.2	Étude du $\text{W}_{10}$ . . . . .	58
2.4.3	Étude du $\text{V}_{18}$ . . . . .	59
2.4.4	La série $[\text{Te}_2\text{XMo}_8^{\text{VI}}\text{V}_4^{\text{IV}}\text{O}_{40}]^{n-}$ , $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$ , $\text{As}^{\text{V}}$ , $\text{Si}^{\text{IV}}$ , $\text{Ge}^{\text{IV}}$ . . . . .	60
2.5	Transition para-antiferromagnétique induite par un champ électrique extérieur. . . . .	61
2.5.1	Propriétés sans champ. Origine du paramagnétisme . . . . .	63
2.5.2	Influence du champ électrique . . . . .	64
2.5.3	Confirmation expérimentale? Amélioration du composé? . . . . .	65
2.5.4	Application . . . . .	67
2.6	Ma contribution . . . . .	67
<b>3</b>	<b>Composés à transition de spin</b> . . . . .	<b>69</b>
3.1	Analogie du bleu de Prusse . . . . .	70
3.2	Composés à effet LIESST . . . . .	73
3.2.1	Étude des mécanismes LIESST dans le $[\text{Fe}(\text{dipyrazolpyridine})_2](\text{BF}_4)_2$ . . . . .	75
3.2.2	Spectre d'absorption et nature des états photo-induits des complexes $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . . . . .	80
3.2.3	Étude de l'influence de la structure sur les surfaces d'énergie potentielle de complexe modèles de $\text{Fe}(\text{II})$ . . . . .	83
3.3	Ma contribution . . . . .	90
<b>4</b>	<b>Anisotropie magnétique</b> . . . . .	<b>91</b>
4.1	Hamiltoniens modèles complexes systèmes mono-nucléaires . . . . .	92
4.2	Extraction des paramètres de hamiltoniens de spin anisotropes à partir de calculs WFT . . . . .	93
4.3	Applications . . . . .	94
4.3.1	Molécules de $S=1$ : complexes de $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$ . . . . .	94
4.3.2	Molécule de $S=3/2$ : complexe de $\text{Co}^{2+}(\text{d}^7)$ . . . . .	99
4.3.3	Molécules de $S=2$ : complexes de $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$ . . . . .	100
4.4	Conclusions . . . . .	110
4.5	Ma contribution . . . . .	111

---

<b>5</b>	<b>Autres travaux</b>	<b>113</b>
5.1	Magnétisme de composés purement organiques . . . . .	113
5.2	Composés à double-échange . . . . .	114
5.3	Magnétisme de complexes de métaux de transition pontés par des ligands organiques . . . . .	117
5.4	Travaux singuliers . . . . .	118
<b>6</b>	<b>Projet de Recherches</b>	<b>125</b>
6.1	Délocalisation correcte des OM magnétiques de complexes de métaux de transition	126
6.2	Évaluation de la répulsion électrostatique entre sites éloignés . . . . .	127
6.3	Quand des électrons délocalisés s’immiscent dans le couplage entre sites paramagnétiques éloignés . . . . .	128
6.4	Anisotropie magnétique . . . . .	128
6.4.1	Anisotropie magnétique dans des complexes de métaux 3d de coordination « exotique » . . . . .	129
6.4.2	Anisotropie dans des systèmes organiques . . . . .	130
6.4.3	Anisotropie magnétique dans les POM : La@POM . . . . .	130
6.4.4	Couplage avec les phonons . . . . .	131
6.4.5	Anisotropie magnétique et champ électrique . . . . .	131
	<b>Conclusion</b>	<b>133</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>135</b>
	<b>Table des figures</b>	<b>153</b>
	<b>Liste des tableaux</b>	<b>157</b>
<b>7</b>	<b>Données personnelles</b>	<b>161</b>
7.1	Curriculum Vitae . . . . .	161
7.2	Liste de publications dans des revues à comité de lecture . . . . .	162
7.3	Actes de congrès . . . . .	165
7.4	Liste de communications orales . . . . .	165
7.5	Liste d’étudiant(e)s encadré(e)s . . . . .	167
7.6	Principales Collaborations et Réseaux de Recherche . . . . .	169
7.7	Enseignements . . . . .	170
7.8	Responsabilités scientifiques, pédagogiques et administratives . . . . .	171



# Introduction

Les propriétés électroniques remarquables se manifestent dans des composés moléculaires ou des matériaux dont les états de basse énergie possèdent une structure électronique intrinsèquement multi-configurationnelle. Elles donnent lieu à des phénomènes fascinants : molécules magnétiques ou à transition de spin, aimants ou commutateurs moléculaires, matériaux (supra)conducteurs, matériaux à magnétorésistance géante ou colossale, systèmes multifonctionnels (magnétiques et conducteurs, ...).[1] La complexité et l'extrême diversité des composés à propriétés électroniques remarquables explique qu'une vaste communauté de scientifiques -tant chimistes que physiciens, expérimentateurs ou théoriciens, chercheurs en science fondamentale comme en science appliquée ou acteurs du monde industriel- cherche à comprendre ces phénomènes, développe de nombreuses approches pour arriver à les synthétiser, les manipuler et leur imagine d'innombrables applications.

Nous pouvons ainsi espérer que certaines des recherches particulièrement actives sur ces matériaux connaîtront une histoire similaire à celle des matériaux à magnétorésistance géante : depuis la description de la mobilité des électrons dans un métal ferromagnétique à la fin des années 1960 et les premiers « jeux » d'empilement de couches d'atomes différents[2, 3, 4] jusqu'à la consécration par le prix Nobel de physique 2007<sup>1</sup>, en passant par les applications technologiques qui depuis la fin des années 1990 ont permis une miniaturisation importante des disques durs. On notera, dans le discours d'Albert Fert lors de la cérémonie de la remise de la médaille d'or 2003 du CNRS, l'importance qu'il donne à ses collaborations avec les théoriciens, « mélange des genres [...] peut être une caractéristique de l'école française de magnétisme ».[5]

Obtiendra-t-on des matériaux supraconducteurs ou des aimants moléculaires dont la température critique ( $T_c$ ) est supérieure à la température ambiante ? Saura-t-on combiner encore plus de propriétés physico-chimiques dans un même matériau voire une même molécule ? Les progrès incessants permettent d'être raisonnablement optimiste. Il est de plus certain, vue la quantité d'applications technologiques envisageables, que les industriels tireront partie du résultat de ces recherches, qu'il s'agisse de :

- stockage d'information ;
- spintronique ;
- aimants permanents sans terres rares, pour les éoliennes par exemple ;
- matériaux photochromes ;
- réduction des pertes d'énergie dans le réseau électrique ;
- électroaimants puissants débarrassés de systèmes de refroidissement coûteux et encombrants (IRM) ;

---

1. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2007/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2007/)

— ...

Afin d'identifier les verrous qui bloquent encore la synthèse de tels matériaux et d'imaginer comment les faire sauter, une meilleure connaissance des mécanismes à l'œuvre est indispensable, et tout particulièrement de leur origine microscopique. En effet, c'est la versatilité de la structure électronique de ces systèmes et sa sensibilité aux perturbations extérieures qui déterminent les comportements les plus originaux de ces matériaux. Le défi des recherches dans le domaine est, en amont, de bien comprendre cette structure électronique pour, en aval, savoir la maîtriser.

Mes recherches sont purement théoriques, même si certains articles sont le fruit d'une collaboration avec des expérimentateurs. De façon générale, elles visent à décrire et à comprendre l'origine des propriétés électroniques remarquables et s'appuient essentiellement sur des calculs basés sur la fonction d'onde (CASPT2, NEVPT2 ou DDCI) ou sur des hamiltoniens modèles, bien que les avantages offerts par les calculs de type DFT aient parfois été exploités.

Les approches théoriques présentent l'avantage de fournir potentiellement toute l'information sur le composé étudié si tant est qu'une méthode suffisamment sophistiquée soit utilisée. La taille des systèmes intéressants nous contraint cependant à des approximations, chimiques ou méthodologiques, qu'il convient de correctement contrôler. De plus, la quantité colossale de données issues des calculs doit être réduite de façon appropriée afin d'en extraire l'information nécessaire à la compréhension des différents facteurs qui gouvernent les structures électroniques. A l'issue de cette étape, le comportement des systèmes étudiés peut être représenté à l'aide de hamiltoniens modèles extraits de façon rigoureuse et qui, grâce à des interactions effectives, permettent de modéliser les propriétés des systèmes étudiés. Ce sont tous ces aspects qui font la particularité de la chimie quantique et c'est leur maîtrise qui conditionne la qualité des résultats obtenus.

L'objet de mon manuscrit est non seulement de détailler la part d'originalité de ma démarche de chercheur dans l'étude de ce type de composés mais encore de présenter les perspectives que je souhaite donner à mon travail.

Le premier chapitre présente un certain nombre de développements méthodologiques auxquels j'ai participé : amélioration de la précision du calcul du couplage magnétique grâce à une méthode sophistiquée d'obtention des orbitales magnétiques, extraction d'interactions subtiles à partir de calculs DFT et proposition d'habillages de hamiltoniens intermédiaires.

Le chapitre suivant porte sur l'étude des propriétés magnétiques des ions polyoxométallates. C'est la partie la plus importante de mon activité de recherche, non seulement en terme d'investissement et de nombre d'articles publiés, mais aussi en terme d'opportunités de collaborations et de participations à des réseaux de recherche nationaux et internationaux. De plus, cette partie me permettra d'illustrer l'essentiel des méthodes de calcul que j'utilise. C'est pourquoi j'ai choisi de la développer particulièrement en présentant dans le détail une série d'exemples concrets.

Le chapitre suivant est consacré à une autre thématique de recherche importante qui concerne les composés à transition de spin. Un premier travail concerne l'effet des lacunes sur les propriétés magnétiques d'un analogue du bleu de Prusse. Le second sujet porte sur les composés à effet LIESST que Corentin Boilleau a étudiés pendant sa thèse. La démarche générale adoptée dans ce travail est présentée, mais tous les détails qui peuvent être trouvés dans la thèse de Corentin ne sont pas reportés.

---

Enfin, la dernière partie de mon activité de recherche que j'ai choisi de développer porte sur l'étude de l'anisotropie magnétique. Ces travaux représentent pour l'instant un investissement personnel moins important que les autres mais les développements que j'envisage me paraissent intéressants et sont détaillés dans les perspectives.

Mes autres travaux ne seront présentés que sous forme de résumé, soit parce qu'ils m'apparaissent d'importance secondaire soit que mon rôle y a été moins central ou qu'ils s'apparentent plus à des actes de franc-tireur. Les premières pages des articles déjà publiés sur ces sujets sont reproduites afin de permettre au lecteur de juger de l'intérêt de ces travaux. J'espère en particulier montrer le caractère « ludique » de mon travail concernant la conception de molécules purement hydrocarbonées à haut spin et leur couplage magnétique (chapitre 5.1).

Mon activité de recherche relève d'une thématique assez vaste qui occupe plusieurs membres de l'équipe à laquelle j'appartiens et a très souvent été l'objet de collaborations tant avec des expérimentateurs qu'avec des théoriciens. Afin d'indiquer ma contribution aux projets de recherche auxquels j'ai contribué, chaque partie se termine par une section « Ma contribution ». C'est chose souvent difficile de distinguer clairement l'apport de chacun à une avancée commune dans la mesure où il est fréquent qu'arrivés en un même point, plusieurs collaborateurs fassent les mêmes conclusions plus ou moins simultanément, chacun pouvant avoir l'impression d'en avoir la paternité. Je ferai cependant de mon mieux pour « rendre à César ce qui appartient à César ».

En fin de manuscrit j'ai fourni un CV, détaillé mon activité d'enseignant, précisé les projets sur lesquels j'ai encadré des étudiant(e)s et recensé mes responsabilités scientifiques, pédagogiques et administratives.



# **Principaux travaux de recherche**



# Chapitre 1

## Développements méthodologiques

J'ai choisi de présenter ici les trois principaux développements méthodologiques auxquels j'ai contribué. Le premier s'intéresse à la qualité du jeu d'orbitales moléculaires utilisé pour le calcul de propriétés magnétiques; le deuxième montre la possibilité d'extraire l'intensité de mécanismes microscopiques subtils à partir de calculs mono-déterminantaux; le dernier est une proposition d'habillage de hamiltoniens intermédiaires et son application à des systèmes magnétiques.

### 1.1 Orbitales adaptées au calcul des propriétés magnétiques de systèmes organiques

Ce travail a permis de résoudre un paradoxe sur lequel butaient les études théoriques des propriétés magnétiques d'hydrocarbures conjugués radicalaires : alors que le nombre d'occupation des orbitales naturelles de composés diradicalaires indique clairement qu'ils ne possèdent que deux orbitales à couche ouverte, les calculs basés sur un espace actif à deux électrons et deux orbitales échouent à reproduire correctement leur physique de basse énergie (spectre et densité de spin sur chaque atome). C'est au prix de calculs Complete Active Space Self Consistent Field[6] (**CASSCF**)<sup>1</sup> dans lesquels tout le système  $\pi$  de valence est actif que des valeurs correctes sont obtenues,[7, 8, 9] réduisant drastiquement la taille des composés accessibles.

Notre travail a mis en évidence l'importance de la polarisation dynamique de charge dans la délocalisation des orbitales magnétiques, expliquant pourquoi ces orbitales moléculaires (**OM**) sont trop contractées à l'issue d'un CASSCF minimal. Nous avons aussi montré l'efficacité d'une méthode originale qui rétablit à moindre coût cette délocalisation et permet d'obtenir une densité de spin et un spectre de basse énergie corrects.

#### 1.1.1 Origine de l'excessive localisation des OM CASSCF

Afin d'expliquer l'origine de l'excessive localisation des OM issues d'un calcul CASSCF basé sur un espace actif minimal (réduit aux seules orbitales simplement occupées et aux électrons qu'elles contiennent),[10] intéressons-nous par exemple au méthylène-benzène (figure 1.1.2) dont les OM  $\pi$  occupées  $k$ ,  $l$  et  $m$  sont délocalisées sur le cycle et l'OM simplement occupée  $a$  est localisée sur le groupement méthylène.

On peut définir le déterminant de référence  $\Phi_0 = |k\bar{k}l\bar{l}m\bar{m}a|$  et l'opérateur de Fock  $\hat{F}$  relatif à  $\Phi_0$  :

---

1. Un calcul CASSCF passe par la séparation des OM en 3 sous-espaces : des OM toujours doublement occupées, des OM virtuelles toujours vides et des OM actives dont l'occupation ne subit pas de contrainte. Pour un nombre donné d'électrons occupant les OM actives on génère l'espace actif complet (CAS), c'est-à-dire l'ensemble des déterminants ou configurations possibles. Pour un état de multiplicité de spin et de représentation irréductible données, un calcul CASSCF optimise simultanément toutes les OM et les coefficients d'un état sur les déterminants du CAS. Plusieurs états peuvent être calculés conjointement : avec le logiciel Molcas, ces états doivent être de même symétrie d'espace et de spin ; en revanche, Orca n'impose pas ces contraintes.

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=k,l,m} (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) + \hat{J}_a - \frac{\hat{K}_a}{2} \quad (1.1.1)$$

où  $\hat{J}_j$  et  $\hat{K}_j$  sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange. L'énergie d'une orbitale occupée  $i$  est donc

$$F_{ii} = h_i + \sum_{j \neq i} (2J_{ji} - K_{ji}) + J_{ii} + J_{ia} - \frac{K_{ai}}{2} \quad (1.1.2)$$

et celle de l'orbitale magnétique

$$F_{aa} = h_a + \sum_j (2J_{ja} - K_{ja}) \quad (1.1.3)$$

La délocalisation entre le cycle et le radical méthylène provient essentiellement des simples excitations  $\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_i$  depuis les orbitales occupées  $i$  du cycle vers l'orbitale simplement occupée du radical ( $\hat{a}^\dagger$  et  $\hat{a}$  sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un électron en seconde quantification) et  $\hat{a}_{i^*}^\dagger \hat{a}_a$  depuis le radical vers les orbitales virtuelles  $i^*$  du cycle. L'effet de ces deux types d'excitation pouvant être expliqué de manière similaire, je ne détaillerai que le rôle du premier. Soit un déterminant monoexcité :

$$\hat{a}_a^\dagger \hat{a}_{\bar{k}} |\Phi_0\rangle = |\Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}}\rangle = |k\bar{a}l\bar{l}m\bar{m}a\rangle \quad (1.1.4)$$

Le mélange entre les orbitales  $k$  et  $a$  au cours du processus SCF provient de l'interaction entre  $\Phi_0$  et tous les déterminants  $\Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}}$ . Une évaluation perturbative du coefficient de la fonction d'onde sur  $\Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}}$  donne

$$C_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} = \frac{\langle \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} | \hat{H} | \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} \rangle} \quad (1.1.5)$$

Le dénominateur pouvant s'écrire

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} | \hat{H} | \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} \rangle = F_{kk} - F_{aa} + J_{ka} - \frac{K_{ka}}{2} - J_{aa} \quad (1.1.6)$$

où, du fait de la localisation de l'orbitale  $a$ ,  $J_{aa}$  est le terme le plus important, bien supérieur à  $J_{ka}$ ,  $K_{ka}$  étant négligeable.

L'excitation  $\bar{k} \rightarrow \bar{a}$  induit une modification du champ électrique (qui diffère du champ moyen par  $\hat{J}_a - \hat{J}_k$ ) à laquelle les autres électrons de la molécule répondent par des excitations  $m \rightarrow m^*$  (on parle de polarisation dynamique). Le couplage entre ces doubles excitations et l'excitation  $\bar{k} \rightarrow \bar{a}$  s'exprime comme

$$\langle a_{m^*}^\dagger a_{\bar{a}}^\dagger a_{\bar{k}} a_m | \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} \rangle = \langle m^* | \hat{J}_a - \hat{J}_k | m \rangle \quad (1.1.7)$$

qui peut prendre une valeur importante. Il en résulte une correction perturbative d'ordre trois au coefficient  $C_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}}$  :

$$\delta C_{k \rightarrow \bar{a}} = \frac{\langle \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{\left( \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} | \hat{H} | \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} \rangle \right)^2} \times \frac{\left( \langle m^* | \hat{J}_a - \hat{J}_k | m \rangle \right)^2}{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} | \hat{H} | \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} \rangle + F_{mm} - F_{m^*m^*}} \quad (1.1.8)$$

qui peut s'exprimer comme une modification de l'énergie de  $\Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}}$  dont l'énergie effective est

$$\langle \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} | \hat{H}^{eff} | \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} \rangle = \langle \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} | \hat{H} | \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} \rangle + \sum_{m,m^*} \frac{\left( \langle m^* | \hat{J}_a - \hat{J}_k | m \rangle \right)^2}{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} | \hat{H} | \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} \rangle + F_{mm} - F_{m^*m^*}} \quad (1.1.9)$$

On en déduit alors la valeur du coefficient du déterminant mono-excité

$$C_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}}^{eff} = \frac{\langle \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle - \langle \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} | \hat{H}^{eff} | \Phi_{\bar{k} \rightarrow \bar{a}} \rangle} \quad (1.1.10)$$

Si l'on considère l'excitation depuis l'orbitale  $a$  vers une orbitale virtuelle du cycle  $i^*$ , la polarisation dynamique passe par des excitations  $a_{m^*}^\dagger a_{i^*}^\dagger a_a a_m$  qui apportent une contribution à la délocalisation qui prend une forme similaire.

L'effet de ces mono-excitations est cependant fortement sous-estimé si leur seul couplage direct avec les états du CAS est considéré et il faut tenir compte des di-excitations couplées à ces mono-excitations -dont l'effet est principalement d'abaisser leur énergie effective- pour restaurer correctement la délocalisation des orbitales magnétiques. L'obtention d'orbitales magnétiques correctes implique donc de prendre en compte ces excitations lors de l'optimisation du jeu d'OM. C'est pourquoi les OM magnétiques issues d'un calcul ROHF<sup>2</sup> (pour le triplet) ou d'un CAS minimal, sont trop localisées sur le carbone extra-cyclique et qu'il faut effectuer un calcul CASSCF dans lequel tout le système  $\pi$  de valence est actif pour obtenir des OM correctes. Ce type de calcul est malheureusement très coûteux et ne peut être appliqué qu'à des systèmes contenant moins d'une vingtaine de carbones  $sp^2$ .

Il était donc crucial d'établir une méthode qui fournisse un jeu d'OM correct à moindre coût ; cela a été le but de la seconde partie de ce travail.

## 1.1.2 Principe de la méthode

Les mécanismes qu'il faut prendre en compte lors de l'optimisation des OM correspondent aux excitations  $a_{n^*}^\dagger a_{\bar{a}}^\dagger a_{\bar{i}} a_m$  (2 trous + 1 particule) et  $a_{n^*}^\dagger a_{i^*}^\dagger a_a a_m$  (1 trou + 2 particules) sur  $\Phi_0$  qui font partie de l'espace DDCI<sup>3</sup>. La procédure que nous avons proposée est schématisée sur

2. La méthode de Hartree-Fock restreinte pour couche ouverte (Restricted open-shell Hartree-Fock ROHF) est une variante de la méthode de Hartree-Fock pour les composés à couche ouverte. Elle utilise des orbitales moléculaires doublement occupées pour les électrons appariés et des orbitales simplement occupées pour les électrons non appariés.[11]

3. À partir de la séparation des OM en occupées, actives et virtuelles et de la génération du CAS correspondant, on peut définir différents espaces correspondant aux excitations sur ces déterminants : l'espace CAS+S contient tous les déterminants à 1 trou (1t), 1 particule (1p) et 1t-1p ; DDCI2[12] contient en plus les 2t et les 2p ; DDCI[13, 14, 15, 16] contient en plus les 2t1p et 1t2p. On peut montrer que les diexcitations manquantes

la figure 1.1.1 dans le cas d'une molécule diradicalaire.

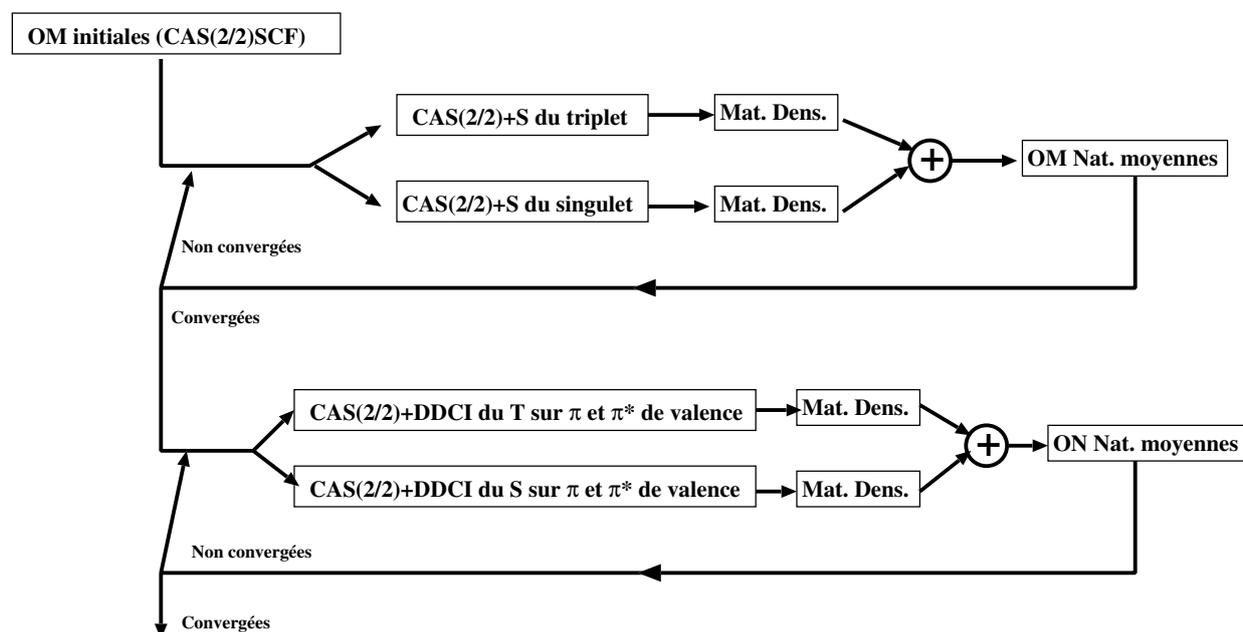


FIGURE 1.1.1 – Schéma de principe d'obtention des OM magnétiques pour un système diradicalaire.

La première étape consiste en un calcul CAS+S des états issus du couplage des électrons célibataires pour obtenir les orbitales naturelles (ON) moyennes.<sup>4</sup> Les excitations depuis toutes les OM occupées (sauf éventuellement les orbitales très internes) et virtuelles sont autorisées. Le but de ce calcul est de permettre l'identification des OM  $\pi^*$  de valence car à l'issue d'un calcul CASSCF les OM virtuelles présentent un très fort mélange entre orbitales de valence et hors-valence.

Lors de la seconde étape, toutes les excitations de l'espace DDCI (1t, 1p, 1t+1p, 2t, 2p, 2t+1p, 1t+2p) impliquant les OM  $\pi$  et  $\pi^*$  de valence sont considérées dans les calculs puis les OM naturelles moyennes sont calculées. Ces OM sont ainsi optimisées en considérant les excitations dont nous avons démontré le rôle crucial.

La vérification de la qualité des OM ainsi obtenues a été effectuée sur des systèmes aromatiques, deux mono-radicaux et quatre di-radicaux. Dans le cas des mono-radicaux, le critère de validité retenu est la valeur de la densité de spin portée par chaque C ; dans le cas des systèmes di-radicalaires, il s'agit de la valeur de l'écart énergétique entre les états singulet et triplet les plus bas. Ces résultats ont été comparés à l'expérience et/ou à des calculs CAS où tout le système  $\pi$  de valence est actif.

Les calculs CAS+S et DDCI ont été effectués avec la chaîne CASDI.[14]

(2t2p), qui sont de loin les plus nombreuses, ne participent pas, au second ordre de perturbation, aux écarts énergétiques entre états du CAS.

4. Ces OM sont obtenues en diagonalisant la matrice égale à la moyenne des matrices densité issues des différents états calculés au niveau CAS+S

### 1.1.3 Résultats

#### Systèmes mono-radicalaires

Les deux composés mono-radicalaires étudiés sont représentés sur la figure 1.1.2. Les OM magnétiques ont été obtenues de trois façons différentes : par un calcul ROHF ; par un calcul CASSCF dans lequel tous l'espace  $\pi$  de valence est actif, c'est notre référence ; par la méthode que nous proposons. Avec notre méthode, la taille de l'espace à diagonaliser est nettement plus petite et croît beaucoup moins vite avec la taille du système qu'avec les calculs CAS( $\pi$  de valence)SCF : 56 contre 625 pour le méthylène-benzène et 86 contre 213.444 pour le méthylène-naphtalène.

La densité d'électron célibataire (charges de Mulliken[17]) due à la SOMO est rapportée dans le tableau 1.1 pour chaque C selon le type de calcul (la densité totale contient aussi celle portée par des OA hors valence).

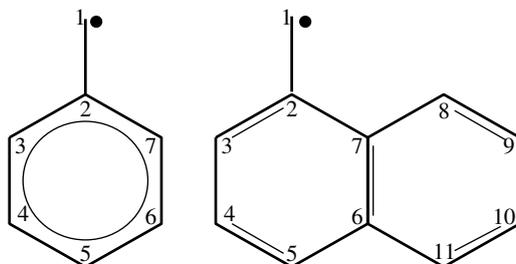


FIGURE 1.1.2 – Numérotation des atomes de C dans le méthylène-benzène (gauche) et le méthylène-naphtalène (droite).

		numéro atome	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	ROHF	total	0,803	0,006	0,062	0,002	0,050	0,002	0,062				
		$\pi$	0,719	0,000	0,055	0,000	0,042	0,000	0,055				
	CAS(7/7)SCF	total	0,591	0,013	0,117	0,005	0,142	0,005	0,117				
		$\pi$	0,536	0,000	0,108	0,000	0,128	0,000	0,108				
	Nos OM	total	0,574	0,014	0,120	0,005	0,152	0,005	0,120				
		$\pi$	0,511	0,000	0,107	0,000	0,132	0,000	0,107				
		numéro atome	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C <sub>11</sub> H <sub>9</sub>	ROHF		0,791	0,012	0,026	0,002	0,027	0,004	0,110	0,001	0,016	0,001	0,012
	CAS(11/11)SCF		0,529	0,019	0,033	0,003	0,070	0,008	0,242	0,003	0,053	0,002	0,036
	Nos OM		0,568	0,020	0,026	0,003	0,055	0,008	0,243	0,003	0,043	0,002	0,031

TABLE 1.1 – Densité d'électron célibataire des deux mono-radicaux selon le type d'OM.

Ces résultats mettent très clairement en évidence l'excessive localisation de l'OM magnétique sur le carbone extra-cyclique (n°1) à l'issue d'un calcul ROHF par rapport au calcul de référence CAS( $\pi$  de valence)SCF : dans le méthylène-benzène l'électron célibataire est situé à 80% sur le carbone extra-cyclique en ROHF au lieu de 59% en CAS( $\pi$  de valence)SCF et dans le méthylène-naphtalène ces valeurs sont respectivement de 79% et 53%. La densité de spin sur les carbones du cycle est quant à elle divisée par un facteur compris entre 2 et 3. On constate aussi la qualité des OM magnétiques obtenues grâce à notre méthode : la densité de spin du carbone n°1 est de 57% pour les deux molécules et les valeurs sur les autres carbones sont aussi très bonnes en comparaison aux calculs « tout  $\pi$  ».

Une confirmation expérimentale de la validité de cette approche peut être obtenue à partir de résultats de Résonance Électronique de Spin Electron Spin Resonance, **ESR**) si l'on accepte que le terme de couplage hyperfin  $a_H$  sur un proton est proportionnel à la densité de spin du carbone auquel il est lié. Le tableau 1.2 donne ces valeurs dans le cas du méthylène benzène[18]. Ces valeurs sont en bon accord avec les rapports de densité de spin *totale* de chaque atome  $\rho(C3)/\rho(C1) = 0,33$ ,  $\rho(C4)/\rho(C1) = -0,15$  et  $\rho(C5)/\rho(C1) = 0,38$  obtenue à partir de notre jeu d'OM.

Numéro du carbone auquel est lié le H	3	4	5
$a_H/a_{H1}$	0,31	-0,10	0,38

TABLE 1.2 – Couplage hyperfin sur les protons du méthylène benzène. Les valeurs sont rapportées à celle du couplage hyperfin  $a_{H1}$  sur le H lié au carbone numéro 1.

### Systèmes di-radicalaires

Intéressons-nous maintenant au couplage magnétique dans les systèmes di-radicalaires représentés sur la figure 1.1.3. La valeur du couplage magnétique entre les deux électrons célibataires est donnée dans le tableau 1.3 en fonction du niveau de calcul et du jeu d'OM utilisé.

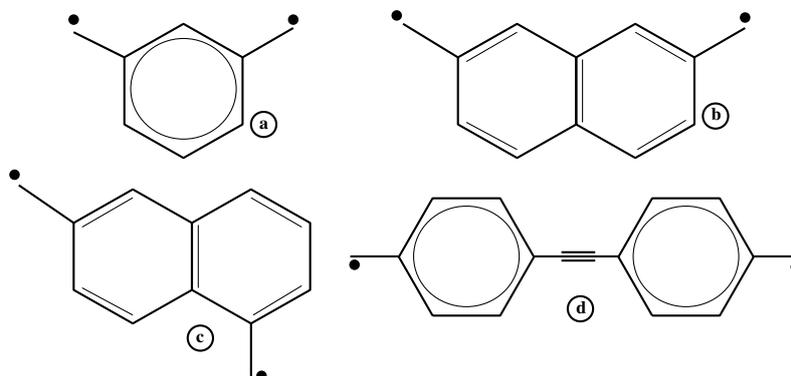


FIGURE 1.1.3 – Diradicaux organiques étudiés.

molécule	OM	CASCI	CAS+S	CAS+DDCI2	CAS+DDCI3	CAS+SD	CASPT2	CAS( $\pi$ val.)PT2
a	OMT	342	719	659	459	320		
	OMS	141	631	594	395	162		
	Spec	208	731	693	701	293	317	<b>527</b>
	Tout $\pi$	654	762	684	<b>538</b>	547		
	Nos OM	660	762	684	<b>540</b>	551		
b	OMT	131	418	389	232	126		
	OMS	68	371	351	206	73		
	Spec						137	<b>327</b>
	Nos OM	410	481	435	<b>325</b>	349		
c	OMT	137	369	346	223	130		
	OMS	62	332	317	192	68		
	Spec						113	<b>291</b>
	Nos OM	355	402	372	<b>289</b>	308		
d	OMT	-33	-175	-181	-155	-39		
	OMS	-71	-200	-210	-187	-76		
	Spec						-209	<b>-292</b>
	Nos OM	-249	-296	-317	<b>-305</b>	-254		

TABLE 1.3 – Couplage magnétique (différence d'énergie  $E(S)-E(T)$ ) dans les systèmes di-radicalaires en meV. Tout les CAS sont des CAS(2/2) sauf le CAS( $\pi$  valence)PT2. « OMT » et « OMS » désignent les OM issues d'un calcul CAS(2/2)SCF pour le triplet ou le singulet, « Spec » les OM spécifiques, « Tout  $\pi$  » les OM issues du calcul CAS( $\pi$  valence)SCF du triplet et « Nos OM » les orbitales naturelles obtenues par notre méthode. Pour la nature des molécule a, b, c et d, voir la figure 1.1.3.

Le calcul que nous avons pris comme référence correspond au CAS( $\pi$  valence)PT2. Plusieurs tests effectués sur le diradical *a* (méta-xylylène) nous ont permis de nous assurer de la précision de ce calcul : doublement de l'espace actif<sup>5</sup>, c'est-à-dire CAS(8/16)PT2; CAS(8/8)+S; CAS(8/8)+DDCI2. Les résultats restent très proches de ceux obtenus avec le CAS(8/8)PT2, 535meV, 554meV et 537meV respectivement.

Pour les quatre molécules, on constate que les calculs basés sur les OM issues d'un calcul CAS(2/2)SCF, que ce soit des états triplet ou singulet, donnent des valeurs de couplage magnétique plus faibles que celles obtenues avec des OM correctes (pour un même niveau de calcul) et qui varient énormément avec le niveau de calcul sans tendre vers la valeur de référence.

L'utilisation des OM obtenues par notre méthode conduit par contre à une bien plus grande stabilité des résultats et l'on peut voir qu'au niveau DDCI les valeurs sont très proches de celles de référence, que le couplage soit ferromagnétique (positif) ou antiferromagnétique. La qualité de nos OM peut aussi s'apprécier en remarquant qu'elles permettent d'obtenir à moindre coût des valeurs quasiment identiques à celles obtenues avec les OM issues du calcul CAS dans lequel tout le système  $\pi$  de valence est actif. La figure 1.1.4 présente les deux OM magnétiques de symétrie  $a_2$  et  $b_1$  de la molécule *b* (diméthylène-naphtalène) selon la méthode employée. On voit bien que nos OM sont très proches de celles obtenues avec un CAS contenant tout le système  $\pi$  de valence.

Finalement, nous pouvons remarquer qu'un écart non négligeable subsiste entre les calculs CAS+DDCI et CAS+SD. Le fait que cet écart augmente avec la taille du système nous permet de soupçonner les erreurs de Size-Consistency<sup>6</sup> d'en être l'origine.

Un dernier mot au sujet de l'effort de calcul nécessaire à l'optimisation des OM : dans le cas de la molécule *a*, la taille de l'espace d'IC est de 2 pour le calcul CAS(2/2)SCF, 212 dans notre méthode et 2450 dans le cas du CAS(8/8)SCF. On mesure ici la réduction drastique du coût de calcul pour une perte de précision insignifiante.

### 1.1.4 Conclusions et perspectives

Les résultats des travaux que j'ai présentés ici montrent la possibilité d'améliorer la qualité du jeu d'orbitales moléculaires actives de systèmes organiques et d'obtenir une meilleure description de leurs propriétés magnétiques. La généralisation de cette méthode à tout type de système magnétique constituerait un pas important dans la mesure où cela permettrait de les aborder très précisément pour un coût calculatoire réduit.

Un pas supplémentaire serait franchi si des méthodes perturbatives (NEVPT2[19, 20, 21] par exemple) pouvaient être utilisées avec ce jeu d'OM à la place de calculs DDCI. Des tentatives en

---

5. Lors du processus SCF pour un espace actif doublé, à chaque orbitale de l'espace initial s'ajoute une orbitale de même partie angulaire mais plus diffuse et présentant un nœud radial supplémentaire.

6. Dans un calcul Size-Consistent, l'énergie d'un système formé de deux sous-systèmes A et B n'interagissant pas entre eux est égale à la somme des énergies des sous-systèmes  $E(A+B)=E(A)+E(B)$ . Les interactions de configuration tronquées ne possèdent pas cette propriété et l'on peut montrer que les di-excitations manquantes dans un calcul CAS+SD sont sources d'erreur et ce d'autant plus que l'espace actif est grand et/ou que le système est étendu.

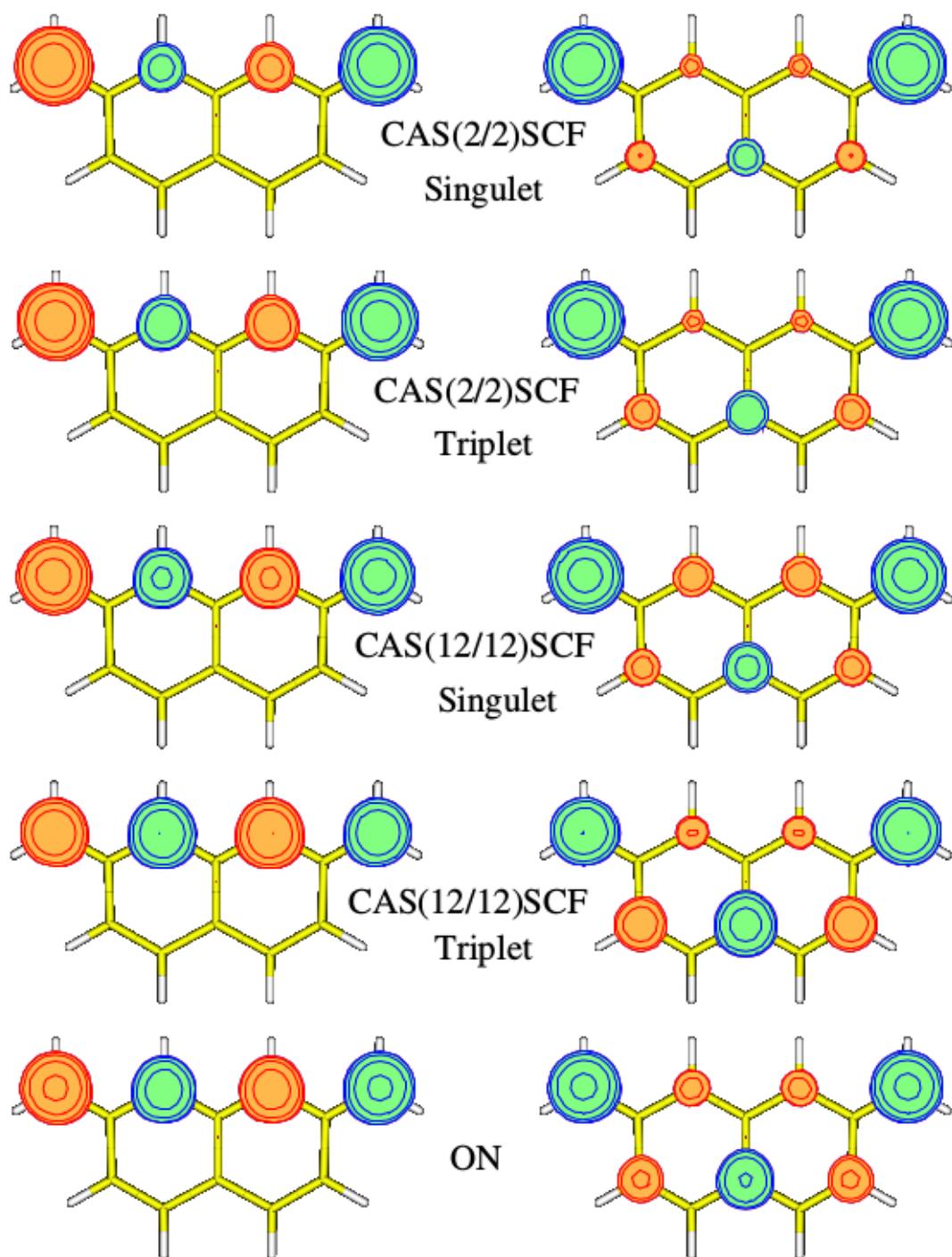


FIGURE 1.1.4 – Représentation des OM magnétiques du diméthylène-naphtalène obtenues à différents niveaux de calcul. Les ON correspondent aux OM naturelles obtenues par la méthode que nous avons proposée.

ce sens ont été effectuées sur des systèmes inorganiques notamment au cours du stage de M2R de Lalita Shaki. Si certains résultats sont encourageants, tout n'est pas résolu mais l'espoir de faire sauter le goulot d'étranglement du DDCI me poussera à continuer dans cette voie.

*J'invite ceux qui sont intéressés par plus de détails à consulter les deux articles que j'ai publiés sur cette méthode, notamment en ce qui concerne les comparaisons à l'expérience ou à des méthodes DFT ou bien encore l'étonnante qualité des OM issues d'un calcul Hückel. Pour une discussion de la physique de molécules organiques magnétiques, je vous demande de patienter jusqu'au chapitre 5.1.*

## 1.2 Évaluation de mécanismes subtils à partir de calculs DFT

La précision des méthodes DFT,[22, 23] leur rapidité, leur efficacité à optimiser une géométrie et la puissance des codes parallèles qui sont disponibles les rendent incontournables en chimie théorique même si on peut être surpris qu'une méthode mono-déterminantale puisse être employée à l'étude de systèmes à couches ouvertes dont les états sont intrinsèquement multi-déterminantaux. On peut cependant regretter que la plupart du temps seule une petite partie des mécanismes microscopiques soit ainsi étudiée. Mon travail a permis de montrer comment extraire les valeurs d'interactions subtiles à l'œuvre dans des systèmes de spin  $S=1$  ou des composés à double-échange.

L'idée générale est très simple : il s'agit de déterminer, à partir des mécanismes considérés par un hamiltonien adapté, l'énergie de déterminants et de l'associer à la valeur obtenue par un calcul DFT.[24, 25] La comparaison des résultats permet alors d'évaluer l'importance de ces mécanismes. La principale difficulté est d'ordre technique, il n'est pas toujours facile, voire possible, de converger les calculs pour toutes les solutions nécessaires.

Dans les deux parties suivantes, j'ai choisi de discuter brièvement chaque système puis d'insérer les deux articles que j'ai publiés sur le sujet.

### 1.2.1 Couplage entre centres magnétiques de spin $S=1$

Dans la pratique habituelle, les études DFT de systèmes de spin  $S=1$  calculent la solution de Ms maximum et la solution à symétrie-brisée[26, 27, 28] de Ms minimum afin d'en extraire le terme de couplage de type Heisenberg.[29, 30, 31] Elle ne permet donc pas d'estimer les déviations à ce modèles (termes bi-quadratiques, opérateur d'échange à 3-corps). Notre travail a montré qu'en exploitant l'énergie d'autres solutions DFT à symétrie-brisée il est possible d'analyser finement les mécanismes microscopiques responsables du couplage. Pour cela, partant d'un hamiltonien de Hubbard[32, 33] à quatre électrons dans quatre orbitales (que nous supposons adapté à la représentation du système de deux spins  $S=1$ ), nous avons établi la forme analytique de l'énergie de différentes solutions mono-déterminantales. Nous avons ensuite calculé l'énergie de ces formes en DFT avec une fonctionnelle B3LYP[34] et ce pour plusieurs valeurs du pourcentage d'échange de Fock exact.

Nous avons pu ainsi extraire l'intensité des mécanismes suivants :

- contribution de l'échange cinétique  $\frac{(t_a)^2}{U}$  des orbitales qui présentent un fort recouvrement ;
- contribution de l'échange cinétique  $\frac{(t_b)^2}{U}$  de celles qui ont un faible recouvrement ;

- intégrale d'échange directe K entre orbitales d'un même site ;
- principale interaction du terme à trois-corps  $B = \frac{t_a^2}{U} - \frac{t_b^2}{U}$  ;
- terme bi-quadratique  $\lambda = \frac{B}{K} - \frac{J}{4K}$ .

où U l'énergie de répulsion électrostatique quand trois électrons sont sur le même site,  $t_a$  l'intégrale de saut entre orbitales se recouvrant fortement ( $d_{z^2}$  dans le cas du complexe de  $\text{Ni}^{2+}$ , z étant l'axe reliant les deux ions  $\text{Ni}^{2+}$ ) et  $t_b$  celle entre orbitales se recouvrant faiblement ( $d_{x^2-y^2}$  dans le cas du complexe de  $\text{Ni}^{2+}$ ). Le couplage magnétique total entre deux sites de S=1 ( $\hat{H} = J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ ) est la somme des deux premiers mécanismes (en ne considérant pas explicitement l'intégrale d'échange directe inter-site)

Afin de valider cette approche, la valeur de J obtenue a été comparée à celle issue de calculs DDCI et/ou à la valeur expérimentale. Nous avons considéré un système modèle de molécules de dioxygène et un dimère de  $\text{Ni}^{2+}$  d'un cristal de  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

Les résultats obtenus sur un dimère et un trimère de  $\text{O}_2$  (parallèles et distants de 3Å) pour deux valeurs du pourcentage d'échange de Fock exact dans la fonctionnelle B3LYP sont donnés dans le tableau 1.4. Comme attendu, le terme  $\frac{(t_a)^2}{U}$  domine largement. On constate que le terme à trois-corps B est nettement plus important que le terme bi-quadratique  $\lambda$ . On peut aussi voir que le passage de 20 à 35% d'échange exact dans la fonctionnelle n'affecte que peu K alors que les autres interactions sont réduites d'un cinquième ; cependant, la valeur du pourcentage qui permettrait de reproduire l'intensité de J ou  $\lambda$  calculés en DDCI semble se situer autour de 50%.

On peut aussi remarquer que la transférabilité du dimère au trimère est très bonne sauf pour le terme  $\frac{(t_b)^2}{U}$  qui reste cependant négligeable face à  $\frac{(t_a)^2}{U}$ .

meV		%HF	J	K	$\frac{(t_a)^2}{U}$	$\frac{(t_b)^2}{U}$	B	$\lambda$
Dimère		20	15,9	444	15,2	0,73	14,4	0,33
		35	12,6	461	12,1	0,49	11,6	0,21
	DDCI		9,3	534				0,10
Trimère		20	15,9	442	15,8	0,05	15,8	0,42
		35	12,6	461	12,5	0,12	12,3	0,24

TABLE 1.4 – Valeurs en meV des interactions entre molécules de  $\text{O}_2$ .

Les résultats obtenus pour le  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  à l'aide de la plus sophistiquée des trois méthodes que nous avons proposées sont reportés dans le tableau 1.5. On peut constater l'importance du pourcentage d'échange exact dans la fonctionnelle sur la valeur de J et estimer que la valeur optimale se situe autour de 28%, une valeur très inférieure à celle évaluée dans le cas d'interactions entre  $\text{O}_2$ . Il convient toutefois de noter que cette valeur est très dépendante de l'élément considéré.[35]

On voit à nouveau que le terme à trois corps  $B$  domine largement le terme biquadratique  $\lambda$  qui est quasiment nul. Ainsi, un modèle qui prétend reproduire les déviations au modèle de Heisenberg doit-il impérativement considérer les termes à trois-corps en plus des termes bi-quadratiques,[36] contrairement à ce qui est souvent proposé.[37]

Tous les détails peuvent être trouvés dans la publication dont les deux premières pages sont reproduites ci-après. Vous y trouverez en particulier une discussion du rôle de la polarisation de spin.

## Is it possible to determine rigorous magnetic Hamiltonians in spin $s=1$ systems from density functional theory calculations?

Pierre Labeguerie, Corentin Boilleau, Roland Bastardis, Nicolas Suard,<sup>a)</sup> Nathalie Guhery, and Jean-Paul Mathieu

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, IRSAM/CNRS626 CVRS, Université de Toulouse, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 4, France

(Received 26 July 2008; accepted 12 September 2008; published online 20 October 2008)

The variational energies of broken-symmetry single determinants are frequently used (especially in the Kohn–Sham density functional theory) to determine the magnetic coupling between open-shell metal ions in molecular complexes or periodic lattices. Most applications extract the information from the solutions of  $m_s^{\max}$  and  $m_s^{\min}$  eigenvalues of  $\hat{S}_z$  magnetic spin momentum, assuming that a mapping of these energies on the energies of an Ising Hamiltonian is grounded. This approach is unable to predict the possible importance of deviations from the simplest form of the Heisenberg Hamiltonians. For systems involving  $s=1$  magnetic centers, it cannot provide an estimate of neither the biquadratic exchange integral nor the three-body operator interaction that has recently been proven to be of the same order of magnitude [Phys. Rev. B **70**, 132412 (2007)]. The present work shows that one may use other broken-symmetry solutions of intermediate values of  $m_s$  to evaluate the amplitude of these additional terms. The here-derived equations rely on the assumption that an extended Hubbard-type Hamiltonian rules the interactions between the magnetic electrons. Numerical illustrations on a model problem of two  $O_2$  molecules and a fragment of the  $La_2NiO_4$  lattice are reported. The results obtained using a variable percentage of Fock exchange in the BLYP functional are compared to those provided by elaborate wave function calculations. The relevant percentage of Fock exchange is system dependent but a mean value of 30% leads to acceptable amplitudes of the effective exchange interaction. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2993263]

### I. INTRODUCTION

The description of highly correlated materials is usually performed using model effective Hamiltonians. When these phenomenological Hamiltonians are known to be relevant, experimental data such as the temperature dependence of the magnetic susceptibility offer the opportunity to extract their constitutive electronic interactions.<sup>1–4</sup> For complex model Hamiltonians, i.e., when, for instance, next-nearest neighbor interactions are non-negligible or three- or four-body terms have to be considered, the extraction of the corresponding electronic interactions from experimental data can be ambiguous, i.e., several sets of electronic interactions and/or Hamiltonians reproduce the experimental data with the same accuracy. If one uses an oversimplified model Hamiltonian, the fit of the data resulting from different experimental techniques may lead to contradictory values of the interactions.<sup>5,6</sup> In such cases *ab initio* calculations provide helpful information to discriminate between the different Hamiltonians (or sets of electronic interactions). From a less pragmatic point of view, a rigorous extraction from *ab initio* calculations enables one to understand the physical origin of each electronic interaction and to rationalize the use of a firmly established model Hamiltonian.<sup>7–10</sup>

For magnetic systems, the low energy wave functions to

be computed are strongly correlated, and only multiconfigurational wave-function-based methods are designed to accurately reproduce both the low energy spectrum and the corresponding wave functions.<sup>7–10</sup> Unfortunately, the computational cost of such methods is very high, and applications to metallic complexes are only possible if the number of magnetic orbitals (open shells) is small and the full size of the complex does not exceed a few tens of atoms. Owing to their low computational cost, density functional theory (DFT) calculations can be used to study much larger systems. Although the Kohn–Sham version of DFT is a single determinant theory and is *a priori* not adapted to the description of highly correlated wave functions, a careful use of broken-symmetry DFT solutions can lead to accurate enough electronic interactions.<sup>7–10</sup> Numerous recent studies per-

formed on highly correlated materials consisting of local spin  $s=1/2$  and  $s=1$  magnetic centers have shown that exchange integrals of the Heisenberg Hamiltonian computed using DFT methods may be in very good agreement with experimental data (when available) and/or results of the most accurate wave-function-based methods, provided that the exchange correlation potential is properly chosen. For magnetic systems of spins  $s=1/2$ , nontrivial electronic interactions such as second- or third-neighbor exchange integrals<sup>11</sup> and four-body interactions have also been extracted from DFT calculations.<sup>12</sup> The usual frame for the extraction consists in using several DFT broken-symmetry solutions that keep the

maximal local  $|m_l|$  component on each magnetic centers i.e.,  $m_l = \pm 1$  for  $s=1$  system for instance. When the number of open shells per magnetic centers is greater than one, multiple broken-symmetry solutions having lower local  $|m_l|$  components ( $m_l=0$  for  $s=1$  system for instance) can also be computed giving access to nontrivial terms that could not be evaluated within the usual frame. The main objective of this work is to study whether the biquadratic exchange interaction and the three-body operator interactions that account for isotropic deviations to the Heisenberg behavior can be extracted from these additional solutions. In a second place, one examines whether the 33% percentage of exact Fock exchange used with the BLYP functional, which has provided accurate results in molecular and periodic DFT calculations on copper  $d^9$  ions spin  $s=1/2$  systems, is still valid for systems of spins  $s=1$ . The percentage of Fock exchange will therefore be increased, starting from the standard 20% ratio, which is taken in the popular B3LYP functional. Calculations are performed on both a model system constituted of parallel  $O_2$  entities and embedded clusters of the  $La_2NiO_4$  nickelate.

Section II recalls the formulation of the problem for the elementary two electron in two magnetic orbital case. Section III is devoted to the theoretical description of highly correlated systems of spins  $s=1$ . The strategies of extraction from both wave-function-based methods and DFT broken-symmetry solutions are presented. In Sec. IV, DFT results will be discussed and compared to those of a wave-function-based method,<sup>13</sup> namely, the difference dedicated configuration interaction<sup>13</sup> (DDCI).

### II. RECALL CONCERNING THE INTERACTION BETWEEN $s=1/2$ PARTICLES

Let us briefly recall the common practice regarding the interaction between two unpaired electrons in two metal-centered orthogonal magnetic orbitals  $a_1$  and  $a_2$ . The energy of the triplet state,  $E_T$ , is taken as zero of energy. The  $m_l=1$  solution can be written as  $\Phi_T^1 = |a_1\bar{a}_2|$ , which has a pure neutral valence bond (VB) character. The broken-symmetry solution for  $m_l=0$ , is an optimized determinant  $\Phi_0^0 = |a_1\bar{a}_2|$ , where the orbitals  $a_1'$  and  $a_2'$  are no longer orthogonal and have delocalization tails on the adjacent atom.<sup>14,15</sup>

$$a_1' = a_1 \cos \phi + a_2 \sin \phi, \quad (1)$$

$$a_2' = a_2 \cos \phi + a_1 \sin \phi, \quad (2)$$

where  $\phi$  is a positive angle. This rotation of the orthogonal orbitals ( $a_1$  and  $a_2$ ) introduces some component on the ionic VB determinants  $\Phi_0^0 = |a_1\bar{a}_1|$  and  $\Phi_0^0 = |a_2\bar{a}_2|$ , which are of energy  $U$  above the neutral ones. The coupling between neutral and ionic VB components may be identified to the hopping integral  $t$  of the Hubbard Hamiltonian

$$\mathbf{H} = t(c_{a_1}^\dagger c_{a_2} + c_{a_2}^\dagger c_{a_1} + c_{a_1}^\dagger c_{a_2} + c_{a_2}^\dagger c_{a_1}) + U(c_{a_1}^\dagger c_{a_1}^\dagger c_{a_1} c_{a_1} + c_{a_2}^\dagger c_{a_2}^\dagger c_{a_2} c_{a_2}). \quad (3)$$

For a small enough ratio  $|t/U|$ , a first order expansion of the

broken-symmetry solution  $\Phi_0^0$  provides an estimate of the angle  $\phi$

$$a_1' = \frac{a_1 - (t/U)a_2}{\sqrt{1 + \frac{t^2}{U^2}}}, \quad (4)$$

$$a_2' = \frac{a_2 - (t/U)a_1}{\sqrt{1 + \frac{t^2}{U^2}}} \quad (5)$$

and a second-order estimate of its energy  $E_0^0$  which may be expressed as

$$E_0^0 - E_T = -2t^2/U. \quad (6)$$

This is half of the perturbative estimate of the energy splitting between the singlet and the triplet states, as expected since in this regime the  $m_l=0$  solution is an equal mixture of singlet and triplet states. Using a variational approach a more rigorous expression of the broken-symmetry solution is obtained by performing an energy optimization of  $\Phi_0^0$  with respect to the angle  $\phi$ . A convenient procedure consists in applying Brillouin's theorem. Introducing the orbital  $a_1'$  orthogonal to  $a_1$ , which may be expressed as a function of the orthogonal magnetic orbitals

$$a_1' = -a_1 \sin \phi + a_2 \cos \phi \quad (7)$$

and using the nullity of the Fock operator matrix element  $\langle a_1' | F | a_1' \rangle = 0$ , one obtains the following equation:

$$\sin 2\phi = -t/2U. \quad (8)$$

The condition of existence of the broken-symmetry solution is of course  $|t| < 2U$ . The optimized broken-symmetry energy coincides with  $E_0^0$ , the second-order evaluation given by Eq. (6). There is no fourth-order correction in this energy evaluation. The difference between the exact energy  $E_0^0$  of the singlet and the energy of the triplet is

$$E_0^0 - E_T = (U - \sqrt{U^2 + 16t^2})/2 \quad (9)$$

and actually contains a fourth-order correction. From the energy difference of Eq. (6), one can only get an estimate of the  $-2t^2/U$  ratio, but one does not have any value for  $t$  and  $U$ . To obtain this additional information, and therefore the control of the relevance of the second-order expansion, one may also calculate the energy of the closed-shell singlet determinant. It is straightforward to establish that the energy of this solution,  $E_0^0$ , is

$$E_0^0 - E_T = 2t + U/2. \quad (10)$$

From the three energies  $E_0^0$ ,  $E_0^0$ , and  $E_T$  (i.e., two energy differences), one may obtain the parameters  $t$  and  $U$ , and therefore an estimate of the magnetic coupling  $J$ , which incorporates higher-order corrections. A similar procedure will be employed in Sec. III to evaluate the interaction between  $s=1$  spins.

At this stage, it is worth considering the four-body spin operators, which are particularly important in square or rectangular plaquettes of copper ions in their ( $d^9$ ) configuration. Two methods can be used to evaluate their amplitudes. The first one uses the knowledge of the previously field Hubbard

<sup>a)</sup>Electronic mail: suard@irsamc.univ-tlse.fr.

meV	J	K	$\frac{t_a^2}{U}$	$\frac{t_b^2}{U}$	B	$\lambda$	$t_a$	$t_b$	U
20%	39,5	678,7 (678,8)	29,9	9,6	20,3	0,03	-315	-178	3316
28%	30,7	739,5 (738,5)	23,3	7,5	15,8	0,02	-288	-163	3564
DDCI	29,5								
exp.	30								

TABLE 1.5 – Valeurs en meV des interactions à l’œuvre entre  $\text{Ni}^{2+}$  du  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ . Les résultats DFT ont été obtenus avec la fonctionnelle B3LYP en prenant deux valeurs pour le pourcentage d’échange de Fock exact. Pour K, la valeur entre parenthèses correspond à la valeur extraite d’un monomère.

## 1.2.2 Composés à double-échange

La même démarche a été adoptée pour extraire les valeurs des interactions à l’origine du double-échange,[38, 39, 40] phénomène qui apparaît dans des systèmes à valence mixte<sup>7</sup> comportant plusieurs couches ouvertes par site. On peut distinguer deux familles d’électrons magnétiques : celle dont les électrons appartiennent à des orbitales atomiques qui se recouvrent fortement avec les orbitales des sites magnétiques voisins et celle dont les électrons sont dans des orbitales dont le recouvrement inter-site est au contraire faible. Le trou issu du dopage affecte préférentiellement les électrons de la première famille qui sont alors fortement délocalisés.

Une compétition s’établit entre d’une part l’intégrale de saut ( $t$ ) et l’intégrale d’échange direct intra-site (K) entre électrons de familles différentes qui favorisent un ordre global ferromagnétique et d’autre part l’intégrale d’échange ( $J$ ) généralement antiferromagnétique.

Notre travail a porté sur des systèmes à trois électrons dans quatre orbitales couplés selon le schéma de la figure 1.2.1. Si le trou se localise dans la première famille d’OM, le saut se fait entre ces OM ( $t_a$ ) et le couplage magnétique entre électrons de la seconde famille ( $J_b$ ) ; si le trou se localise dans la seconde famille, le saut au sein de la seconde famille est appelé  $t_b$  et le couplage magnétique entre électrons de la première famille  $J_a$ .

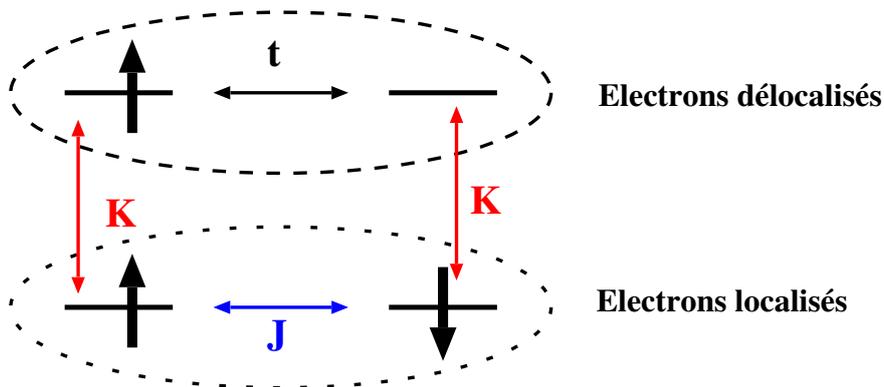


FIGURE 1.2.1 – Représentation schématique des interactions dans un système à double-échange

7. Un composé est dit à valence mixte quand un des ses éléments chimiques, un métal de transition en général, se présente sous différents degrés d’oxydation.

Il convient aussi de considérer les polarisations de charge et de spin qui proviennent de la réponse des électrons des couches occupées dans l'expression de l'énergie des déterminants si des calculs de type « Unrestricted » sont effectués.

Cette méthode a été appliquée à un modèle très simple de double échange, un dimère cationique de molécule NH, c'est-à-dire l'ion moléculaire  $(\text{NH})_2^+$ . Nous avons déterminé les intégrales de saut et d'échange dans les situations où le trou est localisé dans les deux familles d'OM. Le tableau 1.6 présente ces valeurs en fonction des solutions DFT dont elles sont extraites. On peut voir la grande stabilité des résultats.

$t_a$			$t_b$		$J_a$	$J_b$
sol. (1) et (2)	sol. (13) et (14)	sol. (3) et (4)	sol. (12) et (14)	sol. (11) et (13)		
13,9	14,1	15,8	-1,6	-1,4	0,1331	0,0016

TABLE 1.6 – Valeurs en meV des intégrales de saut en fonction des solutions DFT utilisées. Pour la signification de la numérotation des solutions, se reporter à l'article publié.

Le tableau suivant présente l'évolution des intégrales de saut, de K et de U avec le pourcentage d'échange exact HF pris en compte.

%	$t_a$	$t_b$	K	U
20	6,79	-0,50	653	10700
25	5,20	-0,45	913	14700
30	5,05	-0,45	974	16600

TABLE 1.7 – Évolution de t, K et U (en meV) avec le pourcentage d'échange Fock exact.

Tous les détails sont donnés dans l'article reproduit ci-après.

Je tiens enfin à mentionner l'étude réalisée par Vijay Chilkuri qui porte sur la nature des états de basse énergie selon l'intensité de t, K et J, le nombre de trous et le nombre de sites. Cette thèse a été brillamment soutenue le 16 octobre 2015.

## Possible use of DFT approaches for the determination of double exchange interactions

Corentin Boulleau · Nicolas Snaud · Roland Bastardis ·  
Nathalie Guibéry · Jean Paul Malrieu

Received: 6 August 2009 / Accepted: 21 October 2009 / Published online: 15 November 2009  
© Springer-Verlag 2009

**Abstract** DFT calculations are performed on a model mixed-valence system presenting a double exchange phenomenon. Due to the intrinsic multireference character of the lowest Ms components of the spin states, it is shown that the interactions involved in the double-exchange model cannot be simply extracted from the DFT energies as it is sometimes done. It is, however, possible to extract from different DFT single determinant energies the interactions of a generalized Hubbard Hamiltonian, from which, in a second step, the double-exchange spectrum may be evaluated. The problems generated by the charge and spin polarization are discussed in both symmetric and non symmetric geometries, and the sensitivity of the results to the choice of the density functional is illustrated.

**Keywords** DFT calculations · Double exchange · Parameter extraction · Magnetic systems · Theory of magnetism

Dedicated to the memory of Professor Jean-Pierre Daudery and published as part of the Daudery Memorial Issue.

C. Boulleau · N. Snaud (✉) · N. Guibéry · J. P. Malrieu  
Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques,  
UMR 5626 du CNRS, Université de Toulouse 3,  
118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France  
e-mail: snaud@inscm.ups-tlse.fr

R. Bastardis  
Laboratoire de Mathématiques, Physique et Systèmes,  
Université de Bergann, Via Donmita, 52 avenue Paul Aldry,  
66860 Perpignan, France

### 1 Introduction

The main characteristics of magnetic systems reside in their intrinsic multireference character that comes from the existence of weakly coupled unpaired electrons. Their theoretical study requires highly correlated treatments and the modelization of their properties usually relies on model Hamiltonians, such as Heisenberg Hamiltonians,  $t$ - $J$  models or double exchange models. *Ab initio* calculations may help to understand the microscopic origin of their macroscopic properties and are often used to evaluate quantitatively the interactions of these model Hamiltonians. Two different strategies have been successfully used:

- i. The calculation of the lowest energy spectrum using correlated methods. This approach is generally computationally expensive, but it provides the energies and wave functions of the lowest spin states with a good accuracy. It enables one to calculate the model interactions from *ab initio* information, since the energies of the correlated computed states can be directly assimilated to the eigenvalues of the model Hamiltonian. The first evaluations were perturbative [1–4]; then variational truncated Configuration Interaction, especially the Difference Dedicated Configuration Interaction [5–8], has been preferred, providing very accurate results.<sup>1</sup> Combining these correlated *ab initio* calculations with the use of the Effective Hamiltonian Theory (EHT) [10] permits to appreciate the validity of the model Hamiltonian and sometimes enables one to improve the model Hamiltonian [11, 12]. Indeed, the amplitude of the projections of the correlated wave functions onto the model space gives a direct evaluation of the physical content of the

model Hamiltonian. Moreover, the numerical determination of the model Hamiltonian matrix owing to the EHT method directly evidences the missing interactions when the Hamiltonian is not appropriate. Following this strategy, it has been possible to show the limits of validity of Heisenberg Hamiltonian in spin  $S = 1/2$  [13, 14] and  $S = 1$  systems [15–17],  $t$ - $J$  models [18] and double exchange Hamiltonian [18–23]. The determination of complex interactions, such as three-body interactions in spin  $S = 1$  Heisenberg model [16, 17], three-body interactions in  $t$ - $J$  model [18] and four-body interactions in spin  $S = 1/2$  Heisenberg model [13, 14] are straightforward in this procedure. In all the mentioned cases these interactions were crucial for an accurate reproduction of the properties of the systems.

- ii. The calculation of several broken symmetry (BS) solutions using Density Functional Theory [24–27]. Since only single determinant calculations can be performed in this methodology, it is no more possible to assimilate the computed energies to those of the spin Hamiltonian. The procedure here consists in assimilating the calculated energies to the diagonal elements of the model Hamiltonian. For instance, in the case of a Heisenberg Hamiltonian, the computed energies will be assimilated to the energies of an Ising Hamiltonian. Although these solutions are a priori not orthogonal, this procedure has shown to produce accurate magnetic couplings provided that a correct percentage of Fock exchange is used. The main advantage of this procedure is due to the low computational cost of DFT in comparison to highly correlated methods. Calculations can be performed for high-spin and high-nuclearity systems which are not accessible using correlated treatments. For spin  $1/2$  systems it is possible to extract four-body operators amplitudes from the multiplicity of DFT solutions, corresponding to different spin distributions, even in periodic calculations [28]. However, unless the lowest DFT solutions show a completely different electronic structure than the one predicted by the model Hamiltonian, this approach does not permit to estimate the validity of the model Hamiltonian. It is actually not possible to have access to the projections of the multiconfigurational wave functions onto the model space and the extraction of complex interactions such as those mentioned above are not trivial.

Recently, it has been shown that an accurate extraction of the interactions of a generalized Hubbard Hamiltonian could be performed by assimilating the DFT solutions to the determinants of the model space of a Hubbard Hamiltonian [29]. Then, since it is possible to derive analytically the simplest spin Hamiltonian from a Hubbard Hamiltonian, the interactions of the spin Hamiltonian can be determined

from those of the Hubbard one. This technique has been successfully used to extract biquadratic exchange and the amplitude of three-body interactions in spin  $S = 1$  systems. One should, however, mention the problem which we face in these systems when working with BS solutions which do not have the same spin polarization.

The present paper considers the possible extraction of double exchange interactions. This phenomenon occurs in mixed valence compounds having several open-shells per centre. The phenomenon has received several modelizations of various complexities [19–23, 30–35]. Two electron populations coexist: The delocalized electrons are characterized by an inter-site hopping integral between the local orbitals having the largest overlap while the localized orbitals having the largest overlap through an inter-site magnetic coupling, often antiferromagnetic, occupy the less overlapping local orbitals. The magnitude of the hopping integral governs the magnetic behaviour which generally happens to be ferromagnetic. Contrary to the previous purely magnetic cases, the use of broken-symmetry solutions is here more problematic, since the solutions may differ from each other by their spatial polarization and by both their specific spin and the charge polarizations. The extractions of the interactions of the model from symmetry-adapted and/or broken-symmetry solutions should carefully be analysed.

### 2 Modelization of the physics of the double exchange phenomenon from an extended Hubbard Hamiltonian

#### 2.1 A simple model problem

In order to define adequate magnetic orbitals, we shall consider first a complex involving two equivalent metal ions, each of them bearing two unpaired electrons in two magnetic orbitals. While in a real complex, inner closed shells are present, their effect will not explicitly be considered at this stage and we shall only treat the magnetic orbitals and the magnetic electrons. The ground state of these metal ions is triplet, according to the Hund's rule. Let us assume that the two sites are equivalent and symmetrical with respect to a symmetry centre or plane. Let us also assume that an additional symmetry element of the geometrical structure of the complex, for instance a plane, enables one to distinguish the spatial symmetries of the two atom-centred magnetic orbitals, for instance  $d_{xy}^2$  and  $d_{z^2}$ . For convenience we will refer to symmetry A (or B) the combinations of the orbitals  $a$  (or  $b$ , respectively). The on-site magnetic orbitals will be noted  $a_1$  and  $b_1$  on site 1,  $a_2$  and  $b_2$  on site 2.

<sup>1</sup> See a non-exhaustive list of references to successful applications in [9].

## 1.3 Hamiltoniens intermédiaires

Un hamiltonien intermédiaire[41] s'apparente à un hamiltonien effectif[42, 43] pour lequel les contraintes sont moins fortes : pour un espace modèle  $S_0$  donné de dimension  $N$ , là où l'on demande au hamiltonien effectif de reproduire exactement la projection sur l'espace modèle des  $N$  états cibles et les  $N$  énergies correspondantes, on n'exige du hamiltonien intermédiaire que de reproduire exactement  $M$  états cibles ( $M < N$ ) au détriment des  $N-M$  états intermédiaires. Par conséquent, alors que le hamiltonien effectif est entièrement défini, le hamiltonien intermédiaire dispose lui de degrés de liberté. Dans ce travail, nous avons proposé trois habillages<sup>8</sup> possibles pour un hamiltonien intermédiaire représentatif de systèmes magnétiques à deux sites puis avons discuté du sens physique des états intermédiaires obtenus. Des applications à des systèmes à un électron par site et à deux électrons par site ont mis en évidence l'importance de l'habillage.

Les conditions que doit respecter un hamiltonien intermédiaire s'écrivent ainsi

$$\hat{H}^{int} |\tilde{\Psi}^m\rangle = E^m |\tilde{\Psi}^m\rangle \quad (1.3.1)$$

où  $m=1, M$  et  $|\tilde{\Psi}^m\rangle = P_{mod} |\Psi^m\rangle$  est la projection de l'état  $m$  dans l'espace modèle. Ceci impose  $N \times M$  conditions au hamiltonien intermédiaire.

On peut en général identifier parmi les  $N$  déterminants de l'espace modèle les  $M$  déterminants sur lesquels la projection des états cibles est la plus grande. On peut donc définir un espace modèle principal  $S_M$  de dimension  $M$  et un espace modèle intermédiaire  $S_i$  de dimension  $N-M$ . L'opérateur de projection sur chacun de ces espaces s'écrit

$$\hat{P}_M = \sum_{I \in S_M} |I\rangle \langle I| \quad (1.3.2)$$

$$\hat{P}_i = \sum_{i \in S_i} |i\rangle \langle i| \quad (1.3.3)$$

Un état de l'espace cible s'écrit donc :

$$|\Psi^m\rangle = \sum_{I \in S_M} C_I^m |I\rangle + \sum_{i \in S_i} C_i^m |i\rangle + \sum_{\alpha \notin S_0} C_\alpha^m |\alpha\rangle \quad (1.3.4)$$

L'équation de Schrödinger indépendante du temps pour l'état cible  $\Psi^m$

$$\hat{H} |\Psi^m\rangle = \sum_{I \in S_M} C_I^m \hat{H} |I\rangle + \sum_{i \in S_i} C_i^m \hat{H} |i\rangle + \sum_{\alpha \notin S_0} C_\alpha^m \hat{H} |\alpha\rangle = E^m |\Psi^m\rangle \quad (1.3.5)$$

devient par projection sur un élément  $\langle J|$  de l'espace modèle principal

---

8. L'habillage consiste en une modification des éléments de la matrice représentative du hamiltonien exact entre des déterminants (ou configurations) de l'espace modèle afin de prendre en compte les effets de déterminants (ou configurations) de l'espace extérieur (hors de l'espace modèle). Prenons le cas d'un système de deux spins  $S=1/2$  sur deux sites. Les deux déterminants neutres (un électron par site) de  $M_s=0$  qui peuvent être formés sont couplés directement par l'intégrale d'échange directe  $K$ . Mais chacun est aussi couplé aux deux formes ioniques (deux électrons sur le même site), l'habillage qui prend en compte ces effets revient à ajouter un terme  $-t^2/U$  aux quatre éléments de la matrice.

$$C_J^m H_{JJ} + \sum_{I \neq J \in S_M} C_I^m H_{JI} + \sum_{i \in S_i} C_i^m H_{Ji} + \sum_{\alpha \notin S_0} C_\alpha^m H_{J\alpha} = E^m C_J^m \quad (1.3.6)$$

et par projection sur un élément  $\langle j \rangle$  de l'espace modèle intermédiaire

$$\sum_{I \in S_M} C_I^m H_{jI} + C_j^m H_{jj} + \sum_{i \neq j \in S_i} C_i^m H_{ji} + \sum_{\alpha \notin S_0} C_\alpha^m H_{j\alpha} = E^m C_j^m \quad (1.3.7)$$

où les  $H_{IJ}$ ,  $H_{Ji}$ ,  $H_{J\alpha}$ ,  $H_{ji}$  et  $H_{j\alpha}$  sont les éléments de matrices du hamiltonien exact. Ces équations peuvent se mettre sous la forme

$$(H_{JJ} - E^m) C_J^m + \sum_{I \neq J \in S_M} H_{JI} C_I^m + \sum_{i \in S_i} H_{Ji} C_i^m + \sum_{\alpha \notin S_0} H_{J\alpha} C_\alpha^m = 0 \quad (1.3.8)$$

$$\sum_{I \in S_M} H_{jI} C_I^m + (H_{jj} - E^m) C_j^m + \sum_{i \neq j \in S_i} H_{ji} C_i^m + \sum_{\alpha \notin S_0} H_{j\alpha} C_\alpha^m = 0 \quad (1.3.9)$$

### 1.3.1 Habillage colonne

L'habillage colonne que nous proposons revient à modifier les  $N \times M$  termes  $H_{IJ}$  et  $H_{Jj}$  du hamiltonien exact en leur ajoutant les termes  $\Delta_{IJ}$  et  $\Delta_{jJ}$  pour prendre en compte les effets de l'espace extérieur tout en vérifiant l'équation 1.3.1. On obtient alors les équations suivantes :

$$(H_{II} + \Delta_{II} - E^m) C_I^m + \sum_{J \neq I \in S_M} (H_{IJ} + \Delta_{IJ}) C_J^m + \sum_{i \in S_i} H_{Ii} C_i^m = 0 \quad (1.3.10)$$

$$(H_{ii} - E^m) C_i^m + \sum_{J \in S_M} (H_{iJ} + \Delta_{iJ}) C_J^m + \sum_{j \notin i \in S_i} H_{ij} C_j^m = 0 \quad (1.3.11)$$

Les autres termes de la matrice d'habillage étant nuls, ce choix d'habillage fixe comme attendu  $N \times M$  éléments de matrice, soit le même nombre que celui des conditions à vérifier. On obtient la matrice d'habillage par la résolution d'un système de  $N \times M$  équations linéaires indépendantes à  $N \times M$  inconnues.

Une illustration de cet habillage est donné dans le schéma de la figure 1.3.1.

On se rend immédiatement compte que cet habillage est fortement non-hermitique. Nous en verrons les conséquences dans les applications de la section 1.3.4 qui montrent aussi la très mauvaise qualité des états intermédiaires obtenus.

### 1.3.2 Habillage diagonal spécifique par état

Dans le cas où nous cherchons à reproduire un seul état (ce qui revient à définir un espace modèle principal de dimension 1), un habillage uniquement diagonal  $\Delta_{11}$  suffit. L'équation à vérifier est

$$(H_{II} + \Delta_{II} - E) + \sum_{i \in S_i} H_{1i} C_i = 0 \quad (1.3.12)$$

avec

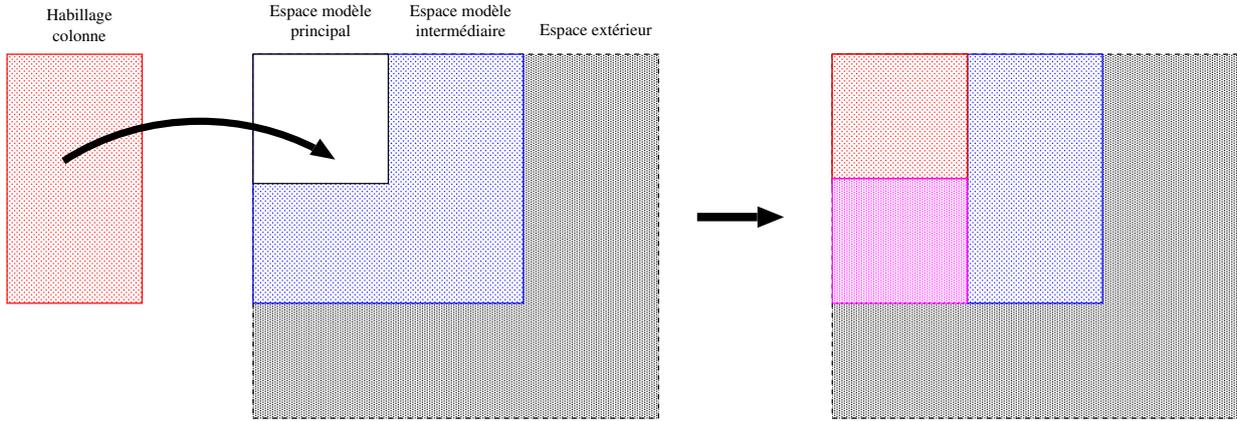


FIGURE 1.3.1 – Représentation schématique de l'habillage colonne

$$\Delta_{II} = \left( \sum_{\alpha \notin S_0} H_{I\alpha} C_\alpha \right) / C_I \quad (1.3.13)$$

Cet habillage présente l'avantage d'assurer la séparabilité d'un système  $\{A,B\}$  où A et B n'interagissent pas entre eux dans la mesure où les interactions uniquement sur B corrigeront les termes diagonaux de la même quantité et n'affecteront donc pas le spectre de A.

### 1.3.3 Habillage mixte

La première étape de cet habillage passe par un habillage diagonal moyen des  $m$  états de l'espace cible d'un élément  $|I\rangle$  de l'espace modèle principal, pondéré par le poids de l'état sur cet élément

$$\tilde{\Delta}_{II} = \frac{\sum_m \Delta_{II}^m (C_I^m)^2}{\sum_m (C_I^m)^2} = \frac{\sum_\alpha H_{I\alpha} C_\alpha^m C_I^m}{\sum_m (C_I^m)^2} \quad (1.3.14)$$

où  $\Delta_{II}^m$  correspond à l'habillage diagonal spécifique d'un état  $m$ . La même expression s'applique aux termes diagonaux de l'espace intermédiaire

$$\tilde{\Delta}_{ii} = \frac{\sum_m \Delta_{ii}^m (C_i^m)^2}{\sum_m (C_i^m)^2} = \frac{\sum_\alpha H_{i\alpha} C_\alpha^m C_i^m}{\sum_m (C_i^m)^2} \quad (1.3.15)$$

où  $\Delta_{ii}^m$  est l'habillage diagonal spécifique d'un état  $m$ .

Ces  $M$  conditions ne sont bien évidemment pas suffisantes pour définir le hamiltonien intermédiaire. Les  $(N-1)M$  équations supplémentaires sont obtenues par l'habillage des  $M(M-1)$  termes extra-diagonaux de l'espace modèle principal

$$\sum_{J \in S_M} (\tilde{\Delta}_{JI} - \Delta_{JI}) C_I^m = 0 \quad (1.3.16)$$

et des  $M(N-M)$  termes d'interaction entre l'espace modèle principal et l'espace modèle inter-

médiaire :

$$\sum_{J \in \mathcal{S}_M} (\tilde{\Delta}_{Jj} - \Delta_{Jj}) C_J^m + \tilde{\Delta}_{jj} C_j^m = 0 \quad (1.3.17)$$

où les  $\Delta_{JJ}$  et  $\Delta_{Jj}$  sont donnés par l'habillage colonne défini par les équations 1.3.10 et 1.3.11.

La matrice résultant de cet habillage peut être rendue hermitique en suivant la procédure proposée par Des Cloizeaux[43].

### 1.3.4 Applications

La pertinence de ces habillages a été testée sur quatre systèmes magnétiques. Les trois premiers sont des modèles de systèmes de spin  $S=1/2$ , à savoir deux Li séparés de  $7\text{\AA}$  : le premier ne comprend que ces deux atomes; le second est un système linéaire dans lequel un Be est inséré au milieu des deux Li; dans le troisième, le  $\text{Be}_3 \cdots \text{Li} \cdots \text{Be} \cdots \text{Li} \cdots \text{Be}_3$  de symétrie  $D_{2h}$ , des Be ont été rajouté autour de chaque Li. Le dernier système est un dimère de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S=1$ ) du composé  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ . [44, 45, 46]

#### Système de deux spins $S=1/2$

Désignons par a et b les orbitales magnétiques orthogonales 2s localisées sur chacun des deux sites magnétiques Li. L'espace modèle principal choisi contient les formes neutres  $|a\bar{b}\rangle$  et  $|b\bar{a}\rangle$ , l'espace modèle intermédiaire les formes ioniques  $|a\bar{a}\rangle$  et  $|b\bar{b}\rangle$ . Les deux états cibles sont les  $^1\Sigma_g$  et  $^3\Sigma_u$  les plus bas dominés respectivement par les configurations  $\frac{|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}}$  et  $\frac{|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}}$ . Les deux états  $^1\Sigma_g$  et  $^1\Sigma_u$  à caractère essentiellement ioniques peuvent être difficiles à identifier à cause du fort mélange entre les configurations  $1s^2 2s^1$  et  $1s^2 2p^1$ . Le détail de la procédure d'extraction des deux hamiltoniens effectifs est donné dans la partie suivante.

#### $\text{Li}_2$ : Extraction des hamiltoniens intermédiaires en détail.

Le calcul au niveau CASCI des 4 états issus du CAS permet d'extraire la projection du hamiltonien exact sur l'espace modèle complet

$ a\bar{b}\rangle$	$ b\bar{a}\rangle$	$ a\bar{a}\rangle$	$ b\bar{b}\rangle$
3,37	3,37	-95,62	-95,62
3,37	3,37	-95,62	-95,62
-95,62	-95,62	4309,0	3,37
-95,62	-95,62	3,37	4309,0

TABLE 1.8 – Projection du hamiltonien exact sur l'espace modèle dans le cas de  $\text{Li}_2$ , en meV.

C'est cette matrice qui sera habillée, ses éléments correspondent aux terme  $H_{IJ}$ ,  $H_{iJ}$  et  $H_{ij}$  des équations 1.3.6 à 1.3.12.

Les deux états cibles calculés au niveau DDCI sont

$$\Phi(^1\Sigma_g) = 0,706(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) + 0,037(|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle), \quad E(^1\Sigma_g) = -22,82meV \quad (1.3.18)$$

$$\Phi(^3\Sigma_u) \simeq \frac{|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}}, \quad E(^3\Sigma_u) = -18,61meV \quad (1.3.19)$$

dont la projection sur les formes neutres  $|a\bar{b}\rangle$  et  $|b\bar{a}\rangle$  a un poids de 97,0% et 99,8%, respectivement. Les énergies sont données par rapport à l'énergie CASCI de  $^3\Sigma_u$ .

La résolution des équations 1.3.10 et 1.3.11 donne l'habillage ci-dessous

$ a\bar{b}\rangle$	$ b\bar{a}\rangle$	$ a\bar{a}\rangle$	$ b\bar{b}\rangle$
-19,03	-0,42	0	0
-0,42	-19,03	0	0
-19,01	-19,01	0	0
-19,01	-19,01	0	0

TABLE 1.9 – Habillage colonne (DDCI) de  $\text{Li}_2$ , en meV.

La matrice représentative du hamiltonien intermédiaire dans la base des déterminants exprimés en orbitales locales s'écrit

$ a\bar{b}\rangle$	$ b\bar{a}\rangle$	$ a\bar{a}\rangle$	$ b\bar{b}\rangle$
-15,66	2,95	-95,62	-95,62
2,95	-15,66	-95,62	-95,62
-114,63	-114,63	4309,0	3,37
-114,63	-114,63	3,37	4309,0

TABLE 1.10 – Matrice représentative du hamiltonien intermédiaire (DDCI) de  $\text{Li}_2$ , en meV.

On peut remarquer son importante non-hermiticité.

A partir des équations 1.3.14 et 1.3.15 et en utilisant la fonction d'onde et l'énergie des deux états cibles, on obtient la matrice d'habillage diagonale moyenne

$ a\bar{b}\rangle$	$ b\bar{a}\rangle$	$ a\bar{a}\rangle$	$ b\bar{b}\rangle$
-19,03	0	0	0
0	-19,03	0	0
0	0	-718,88	0
0	0	0	-718,88

TABLE 1.11 – Matrice d'habillage diagonal moyen (DDCI) du  $\text{Li}_2$ , meV.

ainsi que la matrice d’habillage mixte diagonale+colonne

$ \bar{a}\bar{b}\rangle$	$ \bar{b}\bar{a}\rangle$	$ \bar{a}\bar{a}\rangle$	$ \bar{b}\bar{b}\rangle$
-19,03	-0,42	0	0
-0,42	-19,03	0	0
0	0	-718,88	0
0	0	0	-718,88

TABLE 1.12 – Matrice d’habillage mixte (DDCI) du  $\text{Li}_2$ , meV.

La matrice représentative du hamiltonien intermédiaire mixte est :

$ \bar{a}\bar{b}\rangle$	$ \bar{b}\bar{a}\rangle$	$ \bar{a}\bar{a}\rangle$	$ \bar{b}\bar{b}\rangle$
-15,66	2,95	-95,62	-95,62
2,95	-15,66	-95,62	-95,62
-95,62	-95,62	3590,11	3,37
-95,62	-95,62	3,37	3590,11

TABLE 1.13 – Matrice représentative du hamiltonien intermédiaire mixte (DDCI) du  $\text{Li}_2$ , meV.

Nous pouvons noter qu’elle est dans ce cas hermitique.

Nous avons pu calculer les deux états qui ont la plus forte projection sur les formes ioniques, 66% et 68%, poids nettement plus faibles que ceux des états cibles sur les formes neutres. Il est alors possible d’extraire le hamiltonien effectif (tableau 1.14) et de le comparer aux hamiltonien intermédiaires.

$ \bar{a}\bar{b}\rangle$	$ \bar{b}\bar{a}\rangle$	$ \bar{a}\bar{a}\rangle$	$ \bar{b}\bar{b}\rangle$
-15,80	2,81	-75,62	-75,62
2,81	-15,80	-75,62	-75,62
-92,98	-92,98	2854,87	-17,86
-92,98	-92,98	-17,86	2854,87

TABLE 1.14 – Matrice représentative du hamiltonien effectif (DDCI) du  $\text{Li}_2$ , meV.

On constate que le hamiltonien intermédiaire obtenu par habillage colonne surestime fortement l’écart énergétique entre formes neutres et ioniques et du coup surestime aussi le terme d’interaction entre ces formes. En effet, les deux états les plus bas étant stabilisés par interaction avec l’espace extérieur, l’habillage abaisse l’énergie des formes neutres. Par contre, il ne peut pas modifier celle des formes ioniques alors que nous sommes dans un cas où l’espace extérieur interagit essentiellement avec les états ioniques, les stabilisant fortement. Afin de traduire l’augmentation de l’interaction entre formes neutres et ioniques qui en découle, l’habillage doit artificiellement augmenter (en valeur absolue) les termes extra-diagonaux entre espaces principal et intermédiaire. Il en résulte une forte augmentation de l’écart énergétique entre les états

des espaces principal et intermédiaire contrairement à l'effet réel (stabilisation des états de l'espace intermédiaire par interaction avec ceux de l'espace extérieur).

L'habillage mixte touche lui aux termes diagonaux de l'espace intermédiaire. Les formes ioniques sont ainsi abaissées et le terme d'interaction neutres-ioniques prend une valeur plus proche de celle du hamiltonien effectif.

L'énergie des états ioniques est de 4328meV et 4345meV si l'on considère le hamiltonien issu de l'habillage colonne et 3610meV et 3626meV avec le second hamiltonien intermédiaire, valeurs à comparer aux 2871meV et 2896meV issus des calculs DDCI. On peut interpréter les énergies obtenues par le hamiltonien issu de l'habillage mixte comme celles des états purement ioniques dont l'effet sur les deux états cibles est celui observé.

### Li-Be-Li et Be<sub>3</sub>-Li-Be-Li-Be<sub>3</sub>

Dans ces deux systèmes modèles, le très fort couplage entre les formes ioniques et des excitations hors-CAS empêche d'identifier deux états ioniques et donc de calculer un hamiltonien effectif de référence. En plus des résultats DDCI des deux état cibles, ceux obtenus à partir de calculs CAS+SDCI (CAS+simples et doubles excitations) sont rassemblés dans les tableaux 1.15 et 1.16.

meV	CASCI	CAS+DDCI		CAS+SDCI	
		Hab. colonne	Hab. mixte	Hab. colonne	Hab. mixte
E( <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> )	67	274	274	143	143
E( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> neutre)	0	0	0	0	0
E( <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> ionique)	4176	4895 (5287)	2511	5605 (5801)	3274
E( <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> ionique)	3859	4416	2032	5228	2896
E(a $\bar{a}$ ) -E(ab)	3792	4164 (3968)	1780	5092 (4994)	2760
$\langle a\bar{b}   \hat{H}   b\bar{a} \rangle$	62	40 (236)	40	22 (153)	55
$\langle a\bar{b}   \hat{H}   a\bar{a} \rangle$	437	921	437	775	437

TABLE 1.15 – Énergie des états et termes hors-diagonaux en meV pour Li-Be-Li calculés pour différents habillages. Les valeurs entres parenthèses sont obtenues après « hermitisation » du hamiltonien intermédiaire.

Comme attendu, la délocalisation des orbitales magnétiques sur le pont renforce l'intégrale d'échange direct et l'intégrale de saut.

Concernant le hamiltonien intermédiaire obtenu par l'habillage colonne on observe :

- une valeur beaucoup trop grande de l'intégrale de saut pour compenser l'écart énergétique trop grand entre formes neutres et ioniques ;
- une importante non-hermiticité du hamiltonien et par conséquent un effet très important de « l'hermitisation » sur l'intégrale d'échange et l'énergie des états intermédiaires ;
- que ces effets augmentent quand on passe de DDCI à SDCI.

Le hamiltonien issu de l'habillage mixte stabilise l'énergie des formes ioniques, en accord avec l'effet de la polarisation de charge. De façon assez inattendue, l'effet des excitations 2t-2p ajoutées en passant de calculs DDCI à SDCI augmente l'écart entre formes neutres et ioniques.

meV	CASCI	CAS+DDCI		CAS+SDCI	
		Hab. colonne	Hab. mixte	Hab. colonne	Hab. mixte
$E(^3\Sigma_u)$	29	163	163	77	77
$E(^1\Sigma_g \text{ neutre})$	0	0	0	0	0
$E(^1\Sigma_g \text{ ionique})$	3491	5008 (5367)	2302	9719 (10238)	3123
$E(^1\Sigma_u \text{ ionique})$	3119	4532	1826	9320	2724
$E(a\bar{a}) - E(a\bar{b})$	3090	4383 (4204)	1841	9254 (8995)	2657
$\langle a\bar{b}   \hat{H}   b\bar{a} \rangle$	85	71 (250)	71	75 (335)	75
$\langle a\bar{b}   \hat{H}   a\bar{a} \rangle$	406	883	406	1331	406

TABLE 1.16 – Énergie des états et termes hors-diagonaux en meV pour  $\text{Be}_3\text{-Li-Be-Li-Be}_3$  calculés pour différents habillages. Les valeurs entres parenthèses sont obtenues après « hermitisation » du hamiltonien intermédiaire.

### Habillage plus sophistiqué de systèmes de deux spins $S=1/2$

La principale faiblesse de l'habillage mixte appliqué aux systèmes de deux spins  $S=1/2$  est qu'il n'habille pas le terme de transfert électronique  $t = \langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle$ . Autrement dit, la valeur de  $t$  n'est pas corrigée par les effets de corrélation dynamique, elle reste celle obtenue au niveau CASCI. En effet, il n'est pas possible de demander au hamiltonien intermédiaire de corriger plus de deux valeurs car seules deux informations de l'impact de la corrélation dynamique sont disponibles : l'écart énergétique et le rapport entre formes neutres et ioniques dans l'état singulet.

Nous avons proposé de contourner ce problème lié au manque d'information en estimant indépendamment les modifications apportées à la valeur de  $t$  par les effets de corrélation dynamique :  $t$  est extrait du hamiltonien effectif basé sur le jeu des OM naturelles<sup>9</sup> de l'état singulet calculé au niveau DDCI.

Dans le cas du système Li-Be-Li, nous avons obtenu une valeur  $t=600\text{meV}$ , qui implique  $K=106\text{meV}$  et  $U=2473\text{meV}$ .

Nous avons ainsi obtenu tous les paramètres du modèle de Hubbard pour un système de deux électrons sur deux sites uniquement à partir du calcul de l'état triplet et du singulet essentiellement neutre. Cette approche me paraît suffisamment intéressante pour mériter d'être appliquée à des systèmes réels, cuprates notamment.

### Système de deux spins $S=1$

Appelons A et B les deux centres magnétiques,  $a$  et  $a'$  les orbitales magnétiques localisées sur A,  $b$  et  $b'$  celles localisées sur B. Notons  $T_A^+ = |aa'\rangle$ ,  $T_A^0 = \frac{|aa'\rangle - |a'\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}}$  et  $T_A^- = |\bar{a}\bar{a}'\rangle$  les trois composantes de  $M_s=1, 0$  et  $-1$  du triplet local sur A,  $S_A = \frac{|aa'\rangle + |a'\bar{a}\rangle}{\sqrt{2}}$  le singulet local à couches ouvertes et  $S'_A = \frac{|a\bar{a}\rangle - |a'\bar{a}'\rangle}{\sqrt{2}}$  et  $S''_A = \frac{|a\bar{a}\rangle + |a'\bar{a}'\rangle}{\sqrt{2}}$  les singulets locaux à couches fermées. Les états locaux correspondant formés avec  $b$  et  $b'$  sont notés  $T_B^+, T_B^0, T_B^-, S_B, S'_B$  et  $S''_B$ . L'importance

9. Il convient de noter qu'ici la base des OM n'est plus la même que celle dans laquelle sont exprimés les déterminants  $|a\bar{b}\rangle, |b\bar{a}\rangle, |a\bar{a}\rangle$  et  $|b\bar{b}\rangle$ .

de l'intégrale d'échange direct mono-centrique  $K$  permet de s'attendre à ce que les triplets locaux soient nettement plus bas que les singulets, en accord avec la règle de Hund :  $E(T) = 0$ ,  $E(S) = E(S') = 2K$  et  $E(S'') = 4K$

Deux types d'espace modèle ont été considérés :

- le premier contient tous les déterminants à un électron par orbitale. L'espace modèle principal contient le produit des triplets locaux générant un quintuplet, un triplet et un singulet (appelés état Hund), tandis que l'espace modèle intermédiaire contient les formes  $T_A S_B$ ,  $S_A T_B$  et  $S_A S_B$  formant deux triplets et un singulet non-Hund<sup>10</sup> ;
- le second est l'espace de Hubbard, il contient l'ensemble des déterminants formés à partir de quatre électrons répartis dans quatre orbitales. L'espace modèle principal correspond à tous les déterminants à un électron par orbitale (c'est-à-dire l'espace modèle complet du premier cas) et l'espace modèle intermédiaire les états issus du couplage des singulets locaux à couches fermées  $S'$  et  $S''$ .

Les états qui s'expriment essentiellement sur les formes à un électron par orbitale ont tous été calculés au niveau DDCI permettant l'extraction du hamiltonien effectif dans la base correspondante (tableau 1.17). Ces résultats constituent la référence pour les hamiltoniens intermédiaires.

$T_A^+ T_B^-$	$T_A^- T_B^+$	$T_A^0 T_B^0$	$T_A^0 S_B$	$S_A T_B^0$	$S_A S_B$
-12658	0	-1,64	0,59	-0,59	0,36
0	-12658	-1,64	-0,59	0,59	0,36
-1,64	-1,64	-12660	0	0	-0,36
0,52	-0,52	0	-10655	-0,51	0
-0,52	0,52	0	-0,51	-10655	0
0,53	0,53	-0,53	0	0	-8640

TABLE 1.17 – Matrice représentative du hamiltonien effectif dans la base des configurations magnétiques à un électron par orbitale (meV).

Le tableau 1.18 rassemble l'énergie des états considérés par le premier espace modèle selon le type d'habillage et leur énergie calculée au niveau CASCI et DDCI. Le tableau 1.19 montre la matrice du hamiltonien intermédiaire issu de l'habillage mixte.

Comme attendu, l'habillage colonne surestime de beaucoup l'énergie des états non-Hund. Par contre, l'habillage mixte leur donne des énergies trop faibles et donc des termes de couplage eux aussi trop faibles.

Ceci peut être rationalisé en étudiant la physique du système. Le poids des formes non-Hund  $T_A S_B$  et  $S_A T_B$  du triplet le plus bas est fortement renforcé par la corrélation dynamique, de même que le poids du singulet fondamental sur  $S_A S_B$ . Dans le hamiltonien intermédiaire, ceci doit se traduire par une augmentation du couplage entre l'espace principal et l'espace intermédiaire et/ou par un abaissement des configurations de l'espace intermédiaire. Mais ces deux modifications proviennent d'interactions de nature différente ( $T_A T_B \rightarrow$  ionique  $\rightarrow S_A S_B$  pour les premiers,  $S_A S_B \rightarrow$  ionique  $\rightarrow S_A S_B$  pour les seconds) qui ne sont pas prises en

10. Un état non-Hund est un état pour lequel au moins un des métaux n'est pas dans son état de spin maximal, ici triplet.

meV	CASCI	DDCI	Hab. colonne	Hab. mixte
Quintuplet	0	0	0	0
Triplet Hund	1,63	3,27	3,27	3,27
Singulet Hund	2,45	4,91	4,91	4,91
Triplet non-Hund	2407	2006	15068	996
Triplet non-Hund	2407	2007	15069	997
Singulet non-Hund	4813	4021	17475	2899

TABLE 1.18 – Énergie (en meV) des états à un électron par orbitale. Comparaison des résultats obtenus avec les hamiltoniens modèles et des résultats CASCI et DDCI.

$T_A^+ T_B^-$	$T_A^- T_B^+$	$T_A^0 T_B^0$	$T_A^0 S_B$	$S_A T_B^0$	$S_A S_B$
-12658	0	-0,84	0,30	-0,30	0,26
0	-12658	-0,84	-0,30	0,30	0,26
-0,84	-0,84	-12660	0	0	-0,26
0,30	-0,30	0	-11661	-0,26	0
-0,30	0,30	0	-0,26	-11661	0
0,26	0,26	-0,26	0	0	-9758

TABLE 1.19 – Matrice représentative du hamiltonien intermédiaire issu de l’habillage mixte (meV).

compte de façon équilibrée dans l’habillage mixte où l’habillage de la diagonale est privilégié car intervenant en premier.

Le tableau 1.20 donne l’énergie d’une sélection d’états du bas du spectre pour un espace modèle principal basé sur les formes à un électron par orbitale et un espace modèle complet de type Hubbard. On peut apprécier le positionnement relativement correct de l’énergie des états intermédiaire par le hamiltonien issu de l’habillage mixte, et plus particulièrement de l’état singulet à couches fermées quasiment dégénéré avec l’état singulet non-Hund à couches ouvertes.

## 1.4 Ma contribution

On reconnaît clairement la patte de Jean-Paul et Nathalie dans les développements analytiques présentés dans cette partie. Je n’en suis pas à l’origine mais j’ai mis mes pas dans les leurs et me suis rodé à cette gymnastique intellectuelle particulièrement fructueuse en chimie théorique. Ma contribution a été conséquente dans l’encadrement des étudiants impliqués et s’est révélée décisive dans les aspects computationnels, moins nobles mais tout aussi importants, qu’il s’agisse des calculs WFT (choix du principe d’obtention des OM magnétiques représenté figure 1.1.1) ou DFT, ou de l’extraction des différents habillages.

meV	CASCI	DDCI	Hab. colonne	Hab. mixte
Quintuplet Hund	0	0	0	0
Triplet Hund	1,63	3,27	3,27	3,27
Singulet Hund	2,45	4,91	4,91	4,91
Triplet non-Hund	2407	2006	2006	2006
Triplet non-Hund	2407	2007	2007	2007
Singulet non-Hund	4813	4021	4021	4021
Singulet neutre couches fermées	4815	4022	17476	4034
4ème singulet	9628	5603	19879	6124
Triplet mono-ionique	24245	9829	24247	7692

TABLE 1.20 – Spectre obtenus au niveau CASCI et DDCI et avec des hamiltoniens intermédiaires pour un espace modèle Hubbard (en meV).

## Publications

Liste des articles publiés sur ces sujets :

P. Labéguerie, C. Boilleau, R. Bastardis, **N. Suaud**, N. Guihéry, J.-P. Malrieu, *Is it possible to determine rigorous magnetic Hamiltonians in spin  $S=1$  systems from DFT calculations ?*, **J. Chem. Phys.**, 154110, 129 (2008); C. Boilleau, **N. Suaud**, R. Bastardis, N. Guihéry, J.P. Malrieu, *Possible use of DFT approaches for the determination of double exchange interactions*. **Theo. Chem. Accounts**, 231, 126 (2010); **N. Suaud**, R. Ruamps, N. Guihéry, J.P. Malrieu, *A strategy to determine accurate active orbitals in organic magnetic systems*, **J. Chem. Theo. Comput.**, 4127, 8 (2012); **N. Suaud**, R. Ruamps, J.P. Malrieu, N. Guihéry, *Singly Occupied MOs in Mono- and Diradical Conjugated Hydrocarbons : Comparison between Variational Single-Reference,  $\pi$ -Fully Correlated and Hückel Descriptions*, **J. Phys. Chem. A**, 5876, 118 (2014); B. Pradines, **N. Suaud**, J.P. Malrieu, *In search of a rational dressing of intermediate effective Hamiltonians*, **J. Chem. Phys. A**, 5207, 119 (2015).



# Chapitre 2

## Les ions polyoxométallates

### 2.1 Introduction

Mon intérêt pour les ions polyoxométallates (**POM**) remonte à mon post-doctorat effectué de 2001 à 2003 dans le groupe d'Eugenio Coronado à Valencia, en Espagne. L'étude de ces composés représente sans aucun doute la partie la plus importante et la plus aboutie de mon travail de chercheur.

Ce chapitre commence, après une brève introduction, par un travail publié en 2015 sur la validité et la précision des approches de fragments immergés pour traiter des POM ou plus généralement des systèmes magnétiques ioniques. Je présente ensuite mon travail sur les POM réduits et plus particulièrement sur l'origine de leurs propriétés magnétiques et la possibilité de les moduler par application d'un champ électrique.

#### 2.1.1 Présentation générale

Les POM sont des complexes inorganiques de métaux de transition (essentiellement V, Mo et W) pontés par des ions *oxo* et formant des structures plus ou moins sphériques. La première synthèse d'un POM est habituellement attribuée à Berzélius en 1826.[47] Il s'agit d'un composé de formule  $(\text{NH}_3)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . Sa structure n'est définitivement établie que grâce aux expériences de diffraction de rayons X (figure 2.1.1) effectuées en 1933 par Keggin,[48] qui a laissé son nom à ce composé et à ses analogues basés sur d'autres métaux que le Mo.

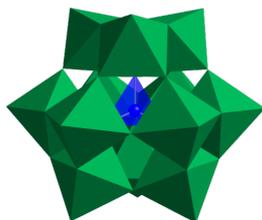


FIGURE 2.1.1 – Le Keggin  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ , X=Si ou P et M= Mo ou W principalement.

Depuis, des milliers de POM ont été synthétisés et la plupart, voire tous les éléments de la classification périodique ont pu être insérés dans un POM; comme on peut le constater dans le tableau 2.1, l'intérêt pour les POM est très fort, plus de 5.000 articles concernant les POM ayant été publiés entre 2008 et 2015 (recherche sur Web of Science, mots-clés « polyoxometalate » et « polyoxometalates »). A titre de comparaison, le mot-clé « superconductivity » renvoie à un peu plus de 18.000 articles sur la même période quand « graphene » en compte plus de 74.000, dont plus de 22.000 en 2015.

Une caractéristique importante des POM est leur caractère oxydoréducteur qui est à l'origine de leurs propriétés physico-chimiques. En effet, ils se comportent comme de véritables éponges à électrons, les ions V, Mo et W pouvant être réduits de façon réversible depuis leur

Année	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Nombre d'articles	494	546	539	595	642	706	789	708

TABLE 2.1 – Nombre d'articles trouvés sur ISI Web of Science avec les mots-clé « Polyoxometalate » ou « Polyoxometalates »

état d'oxydation de plus élevé,  $V(V)$ ,  $Mo(VI)$  et  $W(VI)$ . [49] A titre d'exemple, le  $M_{18}$  (Wells-Dawson) [50][51] peut être réduit réversiblement jusqu'à 6 fois en milieu acide ( $pH < 3$ ), [52] voire 10 fois quand il est déposé sur une fibre de carbone, [53] sans que sa structure en soit fortement affectée (figure 2.1.2), les orbitales peuplées lors des réductions étant de caractère essentiellement non-liant. [52][54]

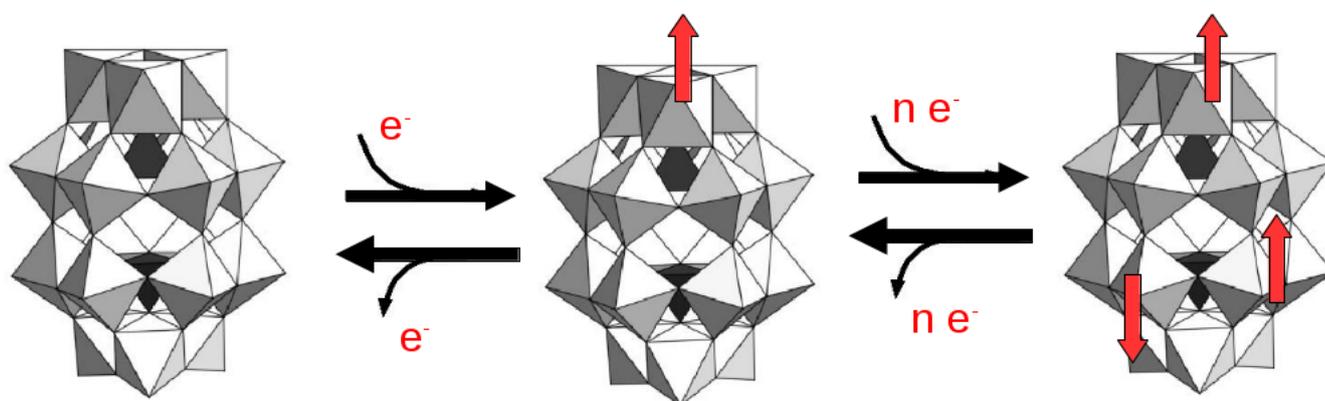


FIGURE 2.1.2 – Schéma des processus redox du Wells-Dawson

Le grand nombre d'articles consacrés aux POM s'explique par le fait qu'ils ont des propriétés particulièrement intéressantes, notamment en catalyse [55][56][57] et en médecine. Sans exhaustivité aucune, voici quelques exemples d'utilisation de POMs, certaines à l'état de recherche, d'autres dans des procédés industriels. [58]

*Médecine* : action anti-tumorale, anti-virale (Herpès, H1N1), anti-rétrovirale (HIV1), amélioration de l'activité d'antibiotiques (par blocage des enzymes que produisent les bactéries pour résister aux antibiotiques), mimétisme de l'effet de l'insuline. *In vivo*, sur des souris, le  $Mo_7O_{24}$  a montré une meilleure efficacité contre certains cancers (sarcomes, adénocarcinomes, cancers du poumon, du colon ou de la gorge) et une moindre toxicité que le 5-fluorouracil (**5-FU**) ou le ACNU, les médicaments de référence. *In vivo* toujours mais sur des rats, le  $CoW_{11}TiO_{40}$  est moins toxique et plus efficace que le 5-FU ou le cyclophosphamide contre des cancers du foie, du colon ou de la moelle osseuse. [59][60][61][62] On sait ainsi de mieux en mieux guérir la souris et le rat des maladies de l'Homme.

*Chimie « verte »* : l'industrie papetière utilise des POMs pour la décoloration de la pâte à papier par dégradation de la lignine; [63] ce procédé présente l'avantage de ne pas nécessiter de dichlore et les ions POM en solution sont récupérés, oxydés puis réutilisés. Des POMs permettent la synthèse de méthanol par dégradation de la biomasse ou même à partir de  $CO_2$ , d'eau et de lumière visible, le méthanol étant utilisable pour la synthèse de molécules organiques plus complexes. [64][65][66][67]

*Energie « verte »* : sous l'action d'un rayonnement lumineux, des POM permettent la transformation de l'eau en dioxygène et dihydrogène[68][69] quand d'autres créent un courant électrique.[70]

Mon domaine de recherche ne porte pas (encore ?) sur ces aspects extrêmement intéressants mais concernent l'élucidation de l'origine des propriétés magnétiques des POMs réduits par un nombre variable d'électrons.

## 2.1.2 Propriétés magnétiques des ions polyoxométallates

Le très grand nombre de POM connus s'explique par la relative facilité qu'ont les chimistes à les construire comme des Lègos dont les pièces seraient des  $MO_6$ , soit, comme l'illustre la figure 2.1.3, à synthétiser des POM complexes à partir de POMs plus simples. Dans cet exemple, partant d'un Keggin trivacant (auquel 3 métaux ont été enlevés, laissant alors apparaître des oxygènes particulièrement réactifs),[71, 72, 73] il est possible d'obtenir par « sandwichage » des structures plus grosses, incluant éventuellement des métaux différents, tels des Co(II), Co(III) ou Fe(II) (cf. atomes en bleu sur la figure 2.1.3).

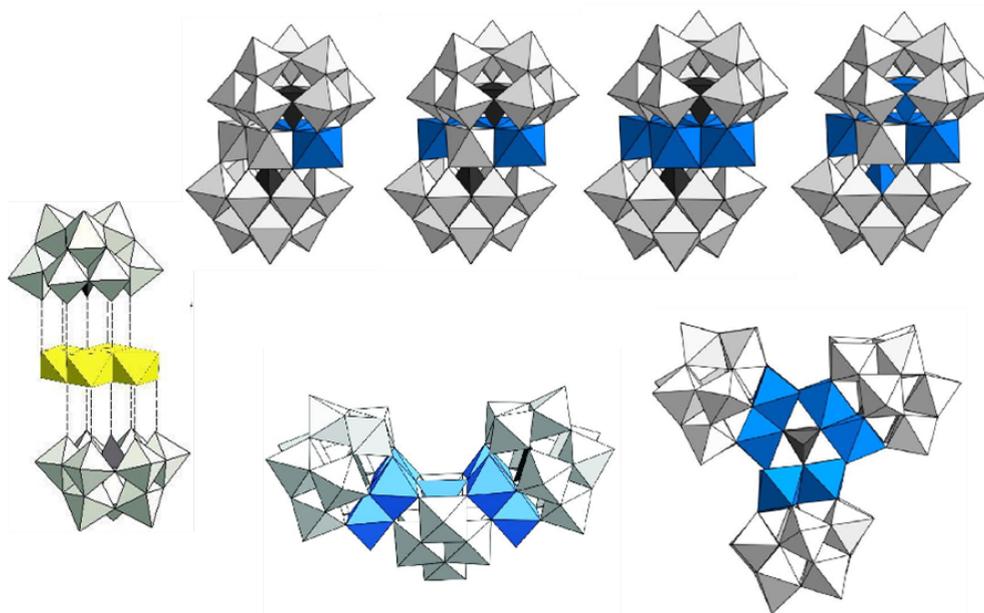


FIGURE 2.1.3 – Exemple de POM complexes basés sur des ions Keggin trivacants

L'inclusion de tels atomes est intéressante car ces sites peuvent être paramagnétiques voire présenter une anisotropie magnétique conséquente. Les propriétés magnétiques proviennent alors de ces sites paramagnétiques mais aussi des éventuels électrons délocalisés issus de processus redox et des interactions entre ces sous-systèmes. Il a ainsi été mis en évidence théoriquement que le couplage entre les deux  $S=1/2$  des vanadiums du  $Mo_{12}V_2$  peut être commandé par oxydation/réduction,[74] (voir figure 2.1.4).

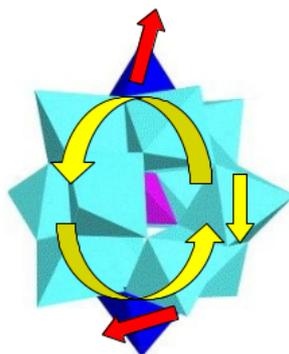


FIGURE 2.1.4 – Couplage magnétique induit par un électron issu d'un processus d'oxydoréduction.

Cette grande versatilité confère aux POMs des propriétés magnétiques variées et modulables et les applications technologiques qu'on peut imaginer expliquent le grand intérêt qui leur est porté,[75][76] notamment en spintronique.[74][77][78][79]

## 2.2 Qualité de l'évaluation des interactions entre centres magnétiques à partir de calculs sur des fragments immergés : étude de $\text{Mo}_6$ et $\text{Mo}_5\text{W}$

Cette partie présente une démonstration de la validité des calculs sur des fragments immergés pour extraire les interactions entre sites magnétiques dans les composés  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{4-}$  et  $[\text{Mo}_5\text{W}_6\text{O}_{19}]^{4-}$  (en court  $\text{Mo}_6$  et  $\text{Mo}_5\text{W}$ ). La discussion des propriétés magnétiques de ces molécules et des autres représentants de la série  $\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x$  est présentée dans le chapitre 2.3.

### 2.2.1 Principe des calculs sur des fragments immergés

La technique de calcul sur des fragments immergés est apparue il y a une vingtaine d'années et je pense pouvoir me permettre de dire que j'ai participé à ses succès et à sa diffusion. Son but est de concentrer tous les efforts de calculs sur une petite partie (appelée fragment) d'un système quand il est de taille trop grande pour qu'une méthode de calcul précise lui soit appliquée. Son principe revient à définir un tel fragment à partir de la structure du système complet et à l'immerger dans un bain qui reproduit au mieux les principaux effets du reste du système sur ce fragment. Dans le cas de systèmes inorganiques ioniques (cas des POM mais aussi de très nombreux systèmes), ces effets sont essentiellement de deux types : champ de Madelung dû à la charge des ions du système ; contention des électrons dans le fragment consécutive à l'exclusion de Pauli entre électrons.

Plusieurs techniques sophistiquées ont été proposées pour approcher au mieux le champ de Madelung à partir d'un nombre restreint de charges (voir notamment les travaux de M.B. Lepetit et A. Gellé, ceux de C. de Graaf ou encore de L. Seijo et Z. Barandiaran).[80, 81, 82, 83] J'ai pour ma part choisi une modélisation assez simple qui consiste à prendre un grand nombre

de charges positionnées autour du fragment à la place des anions et cations et à adapter la valeur des charges périphériques du bain selon la méthode de Evjen. Les effets d'exclusion de Pauli sont quant à eux modélisés par des potentiels adaptés, en l'occurrence des pseudo-potentiels-tous-électrons (Total Ion Pseudopotentials, TIP). Il est important de savoir que la prise en compte du bain se fait à coût calculatoire quasiment nul, affectant uniquement la valeur des intégrales mono-électroniques du fragment mais pas leur nombre.[84, 85, 86, 87, 88, 89]

Ainsi, un système contenant un grand nombre de centres magnétiques qui ne pourrait être traité en entier que par des méthodes bien trop imprécises si on s'intéresse à ses propriétés magnétiques (la précision nécessaire est de l'ordre de quelques meV voire moins) peut être traité par morceaux, chacun permettant d'évaluer les interactions entre les centres magnétiques considérés dans le fragment. La taille réduite du système permet alors l'utilisation de méthodes adaptées aux systèmes fortement corrélés, DDCI, CASPT2 ou NEVPT2.

### 2.2.2 Description des POM $Mo_{6-x}W_x$

Les éléments de cette série, les Lindqvist, sont les POM contenant le moins de centres métalliques. Leur structure, représentée sur la figure 2.2.1, est de symétrie octaédrique si les 6 métaux sont de même nature et si la position des contre-ions dans le cristal le permet, pseudo-octaédrique sinon. Comme dans la plupart des POM, le métal est à l'intérieur d'un octaèdre  $O_6$  déformé et présente une liaison forte avec le O de sa sphère de coordination qui pointe vers l'extérieur du composé (l'oxygène apical). Ainsi, cette distance est de l'ordre de 1,65-1,75Å selon la nature du métal alors que les autres distances M-O sont autour de 1,9-2,0Å. Les métaux plus proches voisins partagent une arête de leur octaèdre de coordination et sont distants de l'ordre de 3,35Å. Les paires de métaux les plus éloignées partagent un sommet et sont distants de 4,75Å.

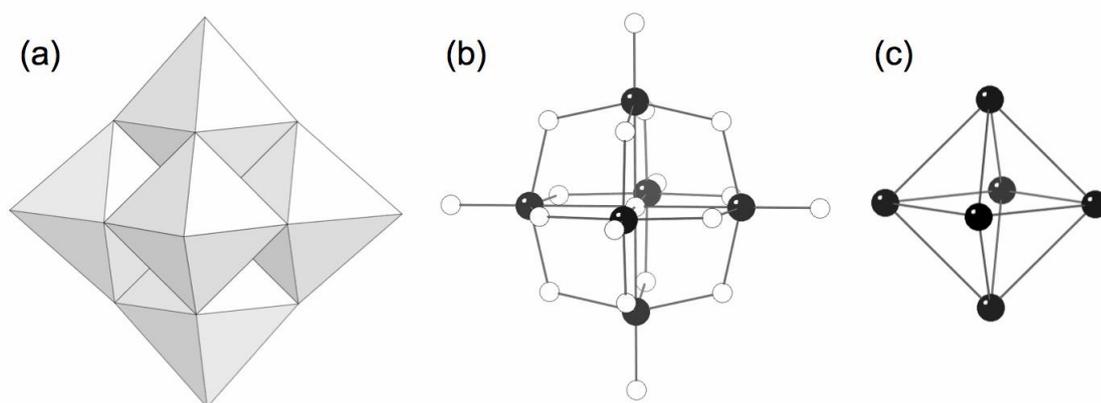


FIGURE 2.2.1 – Représentation d'un Lindqvist à partir (a) de polyèdres  $MO_6$ , (b) de « boules et bâtons » et (c) en ne représentant que les centres métalliques.

La structure des Lindqvist que nous avons étudiés provient d'une optimisation de géométrie réalisée en DFT avec la fonctionnelle B3LYP de la molécule isolée portant 2 électrons excédentaires couplés ferromagnétiquement.

## 2.2.3 Principe de l'étude

### Calculs sur un Lindqvist entier

Nous nous sommes intéressés aux Lindqvist réduits par deux électrons car des calculs DDCI du système entier en utilisant des bases atomiques raisonnablement riches sont faisables (ils ont toutefois duré plusieurs mois). Nous avons ainsi obtenu une description très précise des états du bas du spectre servant de référence aux résultats de calculs de fragments.

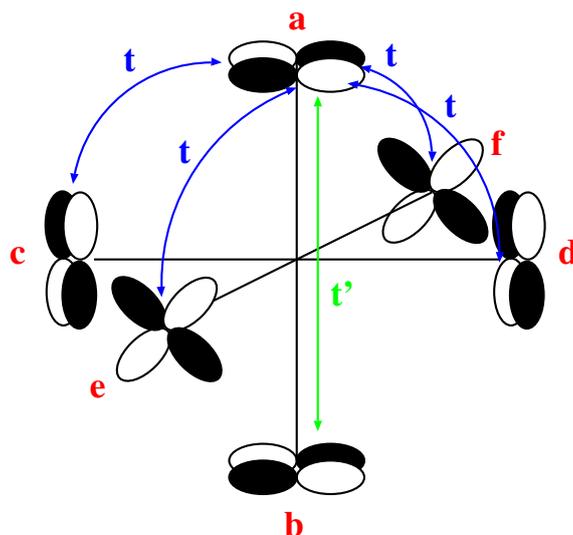


FIGURE 2.2.2 – Schéma des 6 OA magnétiques du Lindqvist. En bleu les transferts électroniques de type  $t$  depuis l'OA  $a$ , en vert celui de type  $t'$ .

La répartition de deux électrons sur six OA (une par métal, voir figure 2.2.2) génère 15 configurations triplet de spin et 21 configurations singulet. Parmi ces dernières, six correspondent à une double occupation de l'OA d'un métal et sont beaucoup plus hautes en énergie que les autres. L'espace modèle que nous avons considéré est donc formé des 30 configurations restantes. Les 30 états de l'espace cible associé à ces configurations ont été calculés au niveau DDCI.

Les calculs DDCI ne pouvant gérer que des groupes de symétrie non dégénérés, le  $\text{Mo}_6$ , de symétrie octaédrique a été considéré en  $D_{2h}$ , le  $\text{Mo}_5\text{W}$ , de symétrie  $C_{4v}$  a été lui traité en  $C_{2v}$ . Les orbitales d'un état (optimisées au niveau CASSCF par exemple) peuvent donc ne pas respecter la symétrie réelle du système. Il est cependant possible d'obtenir un jeu d'OM de bonne symétrie par le calcul des OM moyennes des 15 états triplets, des 15 états singulets ou encore de l'ensemble des 30 états considérés. Nous avons choisi de prendre la moyenne sur les 15 triplets (plus simples à calculer) des orbitales naturelles (ON) obtenues à l'issue d'un calcul CAS+S (ou CAS+DDCI2) par la méthode dite Iternat (itération des orbitales naturelles). Un schéma de cette procédure est proposé figure 2.2.3. Outre le fait que les OM ainsi obtenues par un calcul en symétrie  $D_{2h}$  (ou  $C_{2v}$ ) soient de symétrie  $O_h$  (ou  $C_{4v}$ ), cette technique permet de traiter sur un pied d'égalité les états quelle que soit leur nature (électrons sur sites proches ou éloignés) et d'améliorer la qualité des OM par la prise en compte des effets de polarisation.

C'est avec ce jeu d'OM que les calculs DDCI des 30 états ont finalement été effectués.

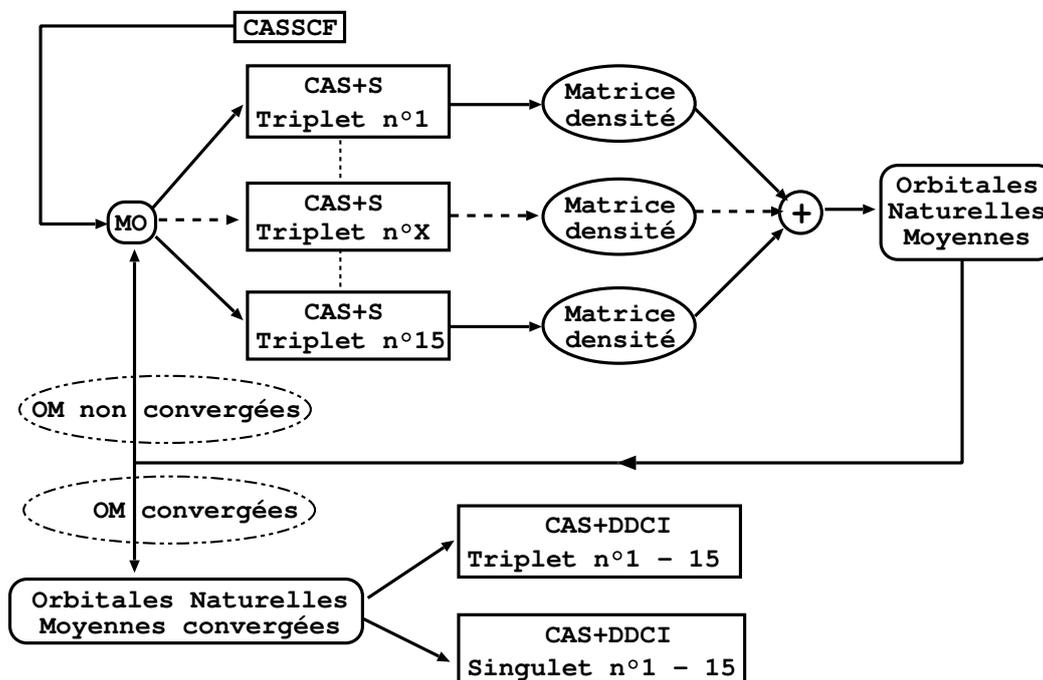


FIGURE 2.2.3 – Principe du calcul IterNat

La dernière étape consiste à extraire, à partir des fonctions d'onde et du spectre énergétique, le hamiltonien effectif dans la base des déterminants  $|a\bar{b}\rangle$ ,  $|b\bar{a}\rangle$ ,  $|a\bar{c}\rangle$ , ... issus des six orbitales magnétiques  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$  et  $f$  localisées sur chacun des métaux et d'obtenir ainsi une évaluation des interactions impliquant les sites magnétiques.

### Calculs sur des fragments

Des calculs sur des fragments immergés ont aussi été effectués. La structure est exactement la même que celle utilisée pour les calculs des POMs entiers.

La valeur des charges utilisées pour reproduire le champ de Madelung est un point assez sensible comme je l'avais montré au cours de ma thèse : les charges formelles ont des valeurs trop élevées pour correctement modéliser les effets électrostatiques du métal et de son oxygène apical. En effet, la liaison covalente qui les unit se traduit par un amoindrissement des charges par rapport aux charges formelles. J'ai donc choisi des valeurs de +5 et -1 pour représenter les Mo(VI) ou W(VI) et les O(-II) apicaux du bain. Les autres ions *oxo* sont quant à eux modélisés par des charges -2.

Un autre point délicat est le choix du TIP. En effet, le TIP de nombreux ions n'a pas été déterminé, notamment celui du Mo(VI) ou du W(VI). Parmi les TIP disponibles, j'ai opté pour celui du Ga(III) pour modéliser les Mo(VI) et W(VI) car ces cations ont des rayons ioniques similaires. Concernant les *oxo*, des TIPs les représentant existent. Bien que la charge négative utilisée pour modéliser leurs effets électrostatiques ne rende pas nécessaire l'utilisation d'un TIP -les électrons du fragment ont déjà tendance à fuir ces zones-, la prise en compte de TIP

n'augmentant pas le temps de calcul, j'ai choisi d'en recouvrir les charges ponctuelles placées sur les oxygènes extérieurs au fragment.

Des fragments de différente taille ont été construits : deux dimères  $M_2O_{10}$  et  $M_2O_{11}$  pour étudier respectivement les interactions entre les métaux les plus proches et les plus éloignés et un tétramère carré  $M_4O_{17}$ .

## 2.2.4 Résultats

Les 6 métaux du  $Mo_6$  sont cristallographiquement équivalents, les interactions entre métaux premiers voisins (selon les arêtes de l'octaèdre) sont donc toutes équivalentes, de même que les trois interactions entre métaux opposés. Dans le cas du  $Mo_5W$ , le Mo (Mo polaire,  $Mo_{pol}$ ) qui fait face au W n'est pas équivalent aux quatre autres Mo (Mo équatoriaux,  $Mo_{éq}$ ) qui sont équivalents entre eux. Il convient donc de distinguer trois types d'orbitales dont les énergies sont différentes ( $\varepsilon(W)$ ,  $\varepsilon(Mo_{pol})$ , l'énergie des orbitales des  $Mo_{éq}$  étant prise comme référence), trois types de couplages selon les arêtes  $Mo_{éq}-W$ ,  $Mo_{éq}-Mo_{pol}$  et  $Mo_{éq}-Mo_{éq}$  et deux types de couplage entre sites opposés  $Mo_{pol}-W$  et  $Mo_{éq}-Mo_{éq}$ .

### Calculs sur le $Mo_6$ entier

Une partie de la matrice représentative du hamiltonien effectif du  $Mo_6$  est présentée dans la figure 2.2.4. Nous pouvons voir que le terme  $\langle a\bar{c}|H|c\bar{a}\rangle$  qui correspond au couplage magnétique effectif  $J$  entre les sites a et c (plus proches voisins, cf figure 2.2.2) a une valeur de  $-61meV$ . De la même manière, nous accédons à la valeur du couplage magnétique entre métaux éloignés  $J'=\langle a\bar{b}|H|b\bar{a}\rangle=-9meV$ .

La différence entre les termes diagonaux  $\langle a\bar{c}|H|a\bar{c}\rangle-\langle a\bar{b}|H|a\bar{b}\rangle=579meV$  correspond à  $V+J-J'$ , où  $V$  est la différence de répulsion électrostatique selon que les électrons sont sur des sites proches (a et c) ou éloignés (a et b). On en déduit la valeur de  $V=655meV$ , environ deux fois plus faible que la valeur obtenue en considérant une répulsion entre charges ponctuelles situées sur les centres métalliques ( $1260meV$ ).

On peut aussi voir que  $\langle c\bar{a}|H|a\bar{e}\rangle = \langle c|K_a|\bar{e}\rangle = -59meV$  et  $\langle c\bar{a}|H|a\bar{d}\rangle = \langle c|K_a|\bar{d}\rangle = -45meV$  (partie de la matrice non représentée). Dans le premier terme un électron saute entre deux sites voisins en échangeant son spin avec celui de l'autre électron qui ne bouge pas. Le second résulte en un saut entre deux sites opposés avec aussi échange de spin. Les valeurs de ces interactions, appelées « exchange-transfer », pourraient paraître étonnantes pour des interactions bi-électroniques qui sont habituellement négligées. Cependant, une analyse perturbative d'ordre 2 prenant en compte l'effet des formes « ioniques » (deux électrons sur le même site), donne une valeur seulement moitié à l'interaction d'échange-transfer comparée à celle de  $J$ . La figure 2.2.5 illustre le mécanisme responsable de cette interaction à 3 corps. Nous considérerons une valeur moyenne de  $e = -52meV$  pour ce mécanisme. La dernière interaction d'échange-transfert  $e' = \langle b\bar{a}|H|a\bar{c}\rangle = \langle b|K_a|\bar{c}\rangle$  est d'intensité 3 fois plus faible ( $21meV$ ) et de signe opposé.

Les termes  $\langle a\bar{b}|H|a\bar{c}\rangle = 364meV$  et  $\langle a\bar{c}|H|a\bar{e}\rangle = 278meV$  permettent d'accéder à la valeur de l'intégrale de saut (ou transfert)  $t$  entre sites voisins (saut entre b et c ou entre c et e). Une réflexion trop rapide conduirait à penser que ces termes sont égaux à  $t$ , en contradiction avec les valeurs obtenues. En effet, ils diffèrent par la position relative des 2 électrons qui sont plus proches voisins dans  $|a\bar{c}\rangle$  et  $|a\bar{e}\rangle$  alors qu'ils sont sur des sites opposés dans  $|a\bar{b}\rangle$  (voir figure

2.2 Qualité de l'évaluation des interactions entre centres magnétiques à partir de calculs sur des fragments immergés : étude de  $Mo_6$  et  $Mo_5W$

	$a\bar{b}$	$b\bar{a}$	$c\bar{d}$	$d\bar{c}$	$\dots$	$a\bar{c}$	$c\bar{a}$	$a\bar{e}$	$\dots$
$a\bar{b}$	0	-9	-1.6	-1.6	$\dots$	364	21	364	$\dots$
$b\bar{a}$	.	0	-1.6	-1.6	$\dots$	21	364	21	$\dots$
$c\bar{d}$	.	.	0	-9	$\dots$	21	364	11	$\dots$
$d\bar{c}$	.	.	.	0	$\dots$	364	21	11	$\dots$
$\dots$	.	.	.	.	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
$a\bar{c}$	.	.	.	.		579	-61	278	$\dots$
$c\bar{a}$	.	.	.	.	.	.	579	-59	$\dots$
$a\bar{e}$	.	.	.	.	.	.	.	579	$\dots$
$\vdots$									$\dots$

FIGURE 2.2.4 – Partie de la matrice représentative du hamiltonien effectif du  $Mo_6$  (valeurs en meV).

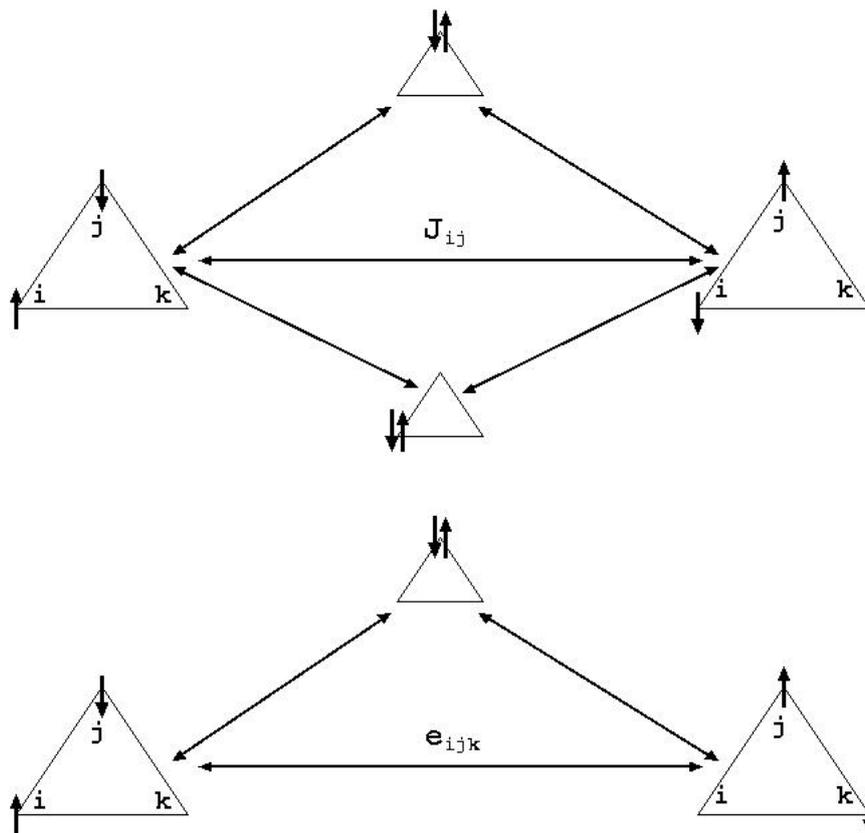


FIGURE 2.2.5 – Schémas des principaux mécanismes responsables du couplage magnétique (haut) et de l'échange-transfert (bas).

2.2.6). Il en résulte non seulement un effet électrostatique différent mais encore une contribution des interactions d'échange-transfert différentes :

$$\langle a\bar{b}|H|a\bar{c}\rangle = t_1 + e' \quad \langle a\bar{c}|H|a\bar{e}\rangle = t_2 + e$$

où  $t_1$  et  $t_2$  sont les intégrales de saut entre plus proches voisins selon que l'autre électron est toujours sur un site voisin ( $t_2$ ) ou non ( $t_1$ ). On en déduit des valeurs assez proches pour  $t_1$  et  $t_2$  ( $t_1=371\text{meV}$ ,  $t_2=344\text{meV}$ ) qui indiquent que la répulsion électrostatique entre les électrons, différente selon leur position respective, a peu d'influence sur l'intégrale de saut. Je considérerai donc un seul paramètre de saut entre sites premiers voisins  $t = \frac{t_1+t_2}{2} = 358\text{meV}$ .

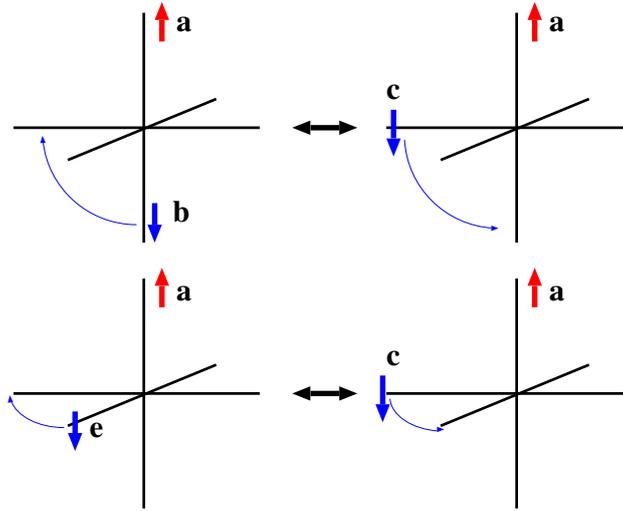


FIGURE 2.2.6 – Représentation des couplages  $t_1 + e' = \langle a\bar{b}|H|a\bar{c}\rangle$  (haut) et  $t_2 + e = \langle a\bar{c}|H|a\bar{e}\rangle$  (bas).

Enfin, on peut extraire d'une partie du hamiltonien effectif non représentée la valeur de l'intégrale de saut entre sites opposés :  $t' = -136\text{meV}$ .

Revenons sur les termes d'échange-transfert. On peut voir perturbativement que  $e = -\frac{t^2}{U}$  et  $e' = -\frac{t \cdot t'}{U}$ . Le rapport entre  $e$  et  $e'$  doit donc être le même que celui entre  $t$  et  $t'$ , ce qui est bien vérifié :  $\frac{e}{e'} = -2,52 \approx \frac{t}{t'} = -2,63$ .

Des calculs sur un  $\text{Mo}_6$  complet mais réduit par un seul électron ont aussi été menés et ont permis une autre évaluation de l'intégrale de saut. J'ai ainsi obtenu  $t = 387\text{meV}$  et  $t' = -132\text{meV}$ , très proches de celles tirées des calculs avec deux électrons, prouvant le peu d'effet de la répulsion électrostatique sur l'intégrale de saut dans ce système.

Les valeurs obtenues sur le système complet ont servi de référence aux calculs de fragments immergés.

### Calculs de fragments immergés de $\text{Mo}_6$

Les calculs sur des dimères, selon qu'ils contiennent un ou deux électrons magnétiques, permettent d'évaluer le transfert électronique et le couplage magnétique mais pas les termes d'échange-transfert ni la différence de répulsion électrostatique  $V$  qui impliquent au moins trois

## 2.2 Qualité de l'évaluation des interactions entre centres magnétiques à partir de calculs sur des fragments immergés : étude de $Mo_6$ et $Mo_5W$

centres. Les calculs sur le tétramère donnent eux accès à toutes ces valeurs. Elle sont rassemblées dans le tableau 2.2 et mises en parallèle avec les références obtenues sur le système complet.

	t	t'	J	J'	e	e'	V
dimères 1e/2e	361	-4	-75	0			
tétramère 1e	381	-120					
tétramère 2e	358	-121	-46	-5	-41	17	702
$Mo_6$ complet 1e	387	-132					
$Mo_6$ complet 2e	371/344	-136	-60	-9	-45/-60	21	655

TABLE 2.2 – Interactions dans  $Mo_6$  en meV obtenues à partir de calculs avec 1 électrons célibataire (1e) ou deux (2e).

On peut voir que la valeur de t, V, e ou e' obtenue à partir d'un fragment est relativement précise, celle de J un peu moins. En revanche, si l'intensité de t' ou J' est correctement évaluée sur un tétramère elle l'est très mal sur un dimère. Ceci met en évidence l'importance du choix du fragment pour évaluer correctement une interaction donnée. Dans le cas du dimère basé sur des métaux proches tous les atomes liés à l'oxygène formant le pont entre ces métaux sont dans le fragment et donc correctement traités. Ce n'est pas le cas de l'autre dimère où quatre des six Mo auxquels l'oxygène pontant (au centre du POM) est lié font partie du bain. Dans le tétramère, seuls deux des six voisins de l'oxygène central étant dans le bain, les valeurs obtenues pour t' et J' sont bien meilleures.

Pour la même raison, la légère surestimation de la valeur de V indique un manque d'effet d'écran entre sites opposés dans le tétramère, une conséquence de l'absence de flexibilité du bain dont la répartition de charge ne peut pas s'adapter à la position des électrons du fragment.

Il convient aussi de s'interroger sur l'origine de la bien moindre précision de l'évaluation de J par rapport à celle atteinte pour t pourtant effectuée sur un même fragment, d'autant plus que les valeurs de J rapportées dans la littérature sont souvent en très bon accord avec l'expérience. Ceci peut s'expliquer par la nature des systèmes étudiés : dans mon étude, il s'agit d'un système à valence-mixte où deux électrons se délocalisent sur six sites ; les systèmes pour lesquels l'accord avec l'expérience est très bon sont des systèmes demi-remplis (cuprates, ...). Le calcul de J sur un dimère y est effectué avec deux électrons magnétiques sur deux sites ce qui correspond à la réalité de systèmes demi-remplis, alors que dans le cas des POM, cela implique de contraindre deux électrons à appartenir à deux sites voisins alors qu'ils cherchent à s'éloigner.

### Calculs du $Mo_5W$ entier et par fragments

Le tableau 2.3 présente une sélection des valeurs obtenues sur le  $Mo_5W$  à partir de calculs sur le complexe complet réduit par un ou deux électrons et à partir de tous les différents dimères basés sur des métaux plus proches voisins. Nous n'avons pas effectué de calculs sur des fragments entre sites éloignés ni sur des fragments comptant plus de métaux.

Rappelons l'appellation des différents sites et interactions : le W est situé sur un pôle ; le Mo qui lui est opposé occupe l'autre pôle ; les quatre autres Mo sont sur l'équateur ;  $\epsilon(W)$  est l'énergie de l'orbitale magnétique du W,  $\epsilon(Mo_{pol})$  celle du Mo polaire,  $\epsilon(Mo_{eq})$  celle des

Mo équatoriaux ;  $t_{\text{eq}}$  et  $J_{\text{eq}}$  sont les interactions entre Mo équatoriaux voisins,  $t'$  le transfert électronique entre Mo équatoriaux en positions opposées,  $t_{\text{pol-eq}}$  et  $J_{\text{pol-eq}}$  sont les interactions entre le Mo polaire et l'un des Mo équatoriaux et enfin  $t_{\text{Mo-W}}$  et  $J_{\text{Mo-W}}$  sont les interactions du W avec les Mo équatoriaux. Les autres interactions sont faibles et ne sont pas reportées dans le tableau 2.3.

meV	$t_{\text{Mo-W}}$	$t_{\text{eq}}$	$t_{\text{pol-eq}}$	$t'$	$J_{\text{Mo-W}}$	$J_{\text{eq}}$	$J_{\text{pol-eq}}$	$\epsilon(\text{W})$	$\epsilon(\text{Mo}_{\text{pol}})$	V
dimères 1e/2e	381	361	371		-137	-76	-91	1898	-743	
Complet 1e	402	380	358	-132				2136	-803	
Complet 2e	386	361	340	-136	-86	-56	-53	2013	-790	687

TABLE 2.3 – Valeurs des interactions dans le  $\text{Mo}_5\text{W}$  en meV.

Le même constat quant à la validité des calculs sur des fragments immergés peut être tiré qu'avec la molécule précédente : ils permettent une évaluation très précise de l'intégrale de saut entre sites plus proches voisins mais l'intégrale d'échange entre ces sites est assez nettement surévaluée.

De plus, on peut apprécier la reproduction correcte de la différence d'énergie orbitale entre les différents sites. Il s'agit, à ma connaissance, de la première vérification de ce type.

On remarque que la valeur de l'intégrale de saut entre Mo quels qu'ils soient (équatoriaux ou polaire, voisins ou éloignés) est très peu affectée par la substitution d'un Mo par un W. On peut aussi voir que l'intégrale de saut entre le W et ses Mo les plus proches est légèrement plus intense qu'entre Mo. La valeur de V est quant à elle affectée de moins de 5% par la substitution.

Concernant le couplage magnétique entre deux Mo, il est très peu dépendant de la nature du POM ou du type équatorial ou polaire des Mo. Par contre, on note un très net renforcement de l'interaction quand un W est impliqué.

Une discussion plus physique des valeurs obtenues est proposée dans la section 2.3.

## 2.2.5 Conclusion sur la validité des calculs sur des fragments immergés

Les conclusions de mon travail ne sont pas toutes complètement nouvelles, les valeurs de J obtenues sur des fragments ayant déjà été comparées avec succès à des résultats expérimentaux. L'originalité de mon approche tient à la comparaison de ces résultats à des valeurs de référence obtenues sur le système complet et donc peu sujettes à controverse.

De l'étude de  $\text{Mo}_6$  et de  $\text{Mo}_5\text{W}$  il ressort que des calculs sur des fragments immergés permettent une très bonne évaluation de l'intégrale de saut à partir du moment où les atomes pontant sont correctement traités, *i.e.* si tous leurs plus proches voisins sont inclus dans le fragment. Le bain reproduit donc correctement les principaux effets du reste du système sur les atomes du fragment. Le choix des charges et des TIP s'en trouve de fait validé.

Si la valeur de J n'est pas obtenue aussi précisément par des calculs sur des dimères, c'est que la nature même de cette interaction dans les systèmes à valence-mixte est mal modélisée dès lors que les deux électrons se trouvent artificiellement confinés sur deux sites voisins. Nous verrons de plus (section 2.4) que l'échange magnétique joue un rôle faible voire négligeable dans les propriétés magnétiques des POM réduits.

La difficulté à reproduire les interactions entre sites opposés  $t'$  et  $J'$  n'est pas aussi grave qu'elle peut le sembler. En effet, il n'existe pas à ma connaissance d'autre POM pour lequel un O est lié à six métaux. Les *oxo* étant bi- ou tri-pontant, un calcul de dimère ou trimère permet d'évaluer les interactions les impliquant de façon précise.

## 2.3 Propriétés magnétiques des $Mo_{6-x}W_x$ réduits par 2 électrons

L'objet de cette partie est de discuter en détail les propriétés physiques des  $Mo_{6-x}W_x$  réduits par deux électrons et plus particulièrement de l'origine de ces propriétés et de l'impact de chacun des mécanismes microscopiques à l'œuvre.

### 2.3.1 Approche « fragments immergés + hamiltonien modèle »

La partie précédente a démontré le bienfondé de calculs de fragments quand on s'intéresse aux interactions à l'œuvre dans un POM réduit. Cependant, cette évaluation, si précise soit elle, ne permet pas une comparaison directe aux résultats expérimentaux ni une prédiction des propriétés macroscopiques du composé. C'est le but de la seconde partie de l'approche d'offrir ces possibilités par l'utilisation d'un hamiltonien modèle pertinent (Heisenberg,  $t$ - $J$ , Hubbard, ...) : ce hamiltonien reproduit les propriétés du système entier en prenant en compte toutes les configurations nécessaires à sa description (issues de la répartition de  $N$  électrons dans  $M$  orbitales magnétiques) et en considérant les valeurs des interactions issues des calculs de fragments immergés.

Dans les cas qui nous intéressent, les interactions à considérer sont  $t$ ,  $J$ ,  $e$ ,  $V$  et  $\varepsilon$ , soit un hamiltonien de type  $t$ - $J$  étendu. Le programme MVPACK,[90] développé à Valencia, a été utilisé mais ils ne permet malheureusement pas de considérer l'interaction d'échange-transfert. J'ai donc écrit un programme Mathematica<sup>1</sup> dans le but de prendre aussi en compte ce mécanisme.

L'utilisation de hamiltoniens modèles permet en outre, comme je le présente dans le sous-chapitre suivant, d'étudier l'impact de chaque type d'interaction sur les propriétés.

### 2.3.2 Propriétés du $Mo_6$

Le spectre de basse énergie correspondant aux 30 états calculés au niveau DDCI est donné dans la première ligne du tableau 2.4. Les valeurs obtenues à partir de différents hamiltoniens modèles considérant tout ou partie des interactions sont ensuite présentées :

- ligne « tous les param. », toutes les interactions du tableau 2.2 sont prises en compte ;
- la ligne suivante correspond au spectre obtenu quand  $t$ ,  $t'$ ,  $J$ ,  $J'$  et  $V$  prennent les valeurs trouvées au niveau DDCI mais en mettant  $e$  et  $e'$  à zéro, c'est-à-dire en supprimant le mécanisme d'échange-transfert ;
- la suivante correspond au cas où le couplage magnétique entre les deux électrons est aussi tué ; seuls restent donc  $t$ ,  $t'$  et  $V$  ;

1. <https://www.wolfram.com/mathematica/>

- ligne «  $t^{\text{eff}}$  » :  $e$ ,  $e'$ ,  $J$  et  $J'$  restent à 0 mais les effets de  $e$  et  $e'$  sont ajoutés à  $t$  et  $t'$  ; ainsi, ces sauts effectifs prennent en compte le passage par des formes ioniques ;
- la ligne suivante correspond au cas où seuls les sauts sont tués ;
- la dernière ligne correspond au cas où la répulsion électrostatique est identique entre sites proches ou éloignés ( $V=0$ ).

E (meV)		$^1A_g$	$^1E_g$	$^1T_u$	$^1T_g$	$^1E_g$	$^1T_u$	$^1A_g$	$^3T_u$	$^3A_g$	$^3T_u$	$^3T_g$	$^3E_g$	$^3T_u$
DDCI Complet		0	187	937	1238	1584	1732	2983	202	335	769	1177	2416	2706
H. Mod.	tous les param.	0	192	879	1235	1527	1775	3063	198	343	759	1175	2408	2703
	$e=e'=0$	0	77	632	1048	1570	2008	3710	191	336	752	1168	2401	2696
	$e=e'=J=J'=0$	0	95	694	1110	1598	2070	3757	153	278	694	1110	2342	2644
	$t^{\text{eff}}$	0	167	848	1211	1601	1940	3407	179	483	848	1211	2122	2500
	$t=t'=0$	345	203	972	1032	863	552	0	232	912	912	912	912	912
	$V=0$	124	1537	536	892	152	1432	2909	327	0	416	832	2064	2544

TABLE 2.4 – Spectre énergétique en meV du  $Mo_6$  pour différents niveaux de description.

On peut tout d'abord constater que les deux électrons sont très fortement couplés antiferromagnétiquement : l'état fondamental est un état singulet de spin non dégénéré, le premier état triplet de spin, triplement dégénéré orbitalairement, est 0,2 eV au-dessus. Ceci est cohérent avec l'observation généralement faite dans les POM réduits par un nombre pair d'électrons.

On peut aussi observer que le spectre obtenu à partir du hamiltonien modèle comprenant toutes les interactions extraites des résultats de calculs DDCI sur le  $Mo_6$  entier est très proche du spectre DDCI. Ce n'est en rien surprenant dans la mesure où c'est l'importance des valeurs des termes du hamiltonien effectif (voire figure 2.2.4) qui a guidé le choix des interactions à considérer : les différences minimales entre les deux spectres proviennent de la non considération des interactions très faibles du type  $\langle ab|H|cd\rangle$  et du fait de considérer un  $t$  moyen entre  $t_1$  et  $t_2$  (voir 2.2.4). Cela montre simplement que les paramètres  $t$ ,  $t'$ ,  $J$ ,  $J'$ ,  $e$ ,  $e'$  et  $V$  sont bien les seuls importants.

L'évolution du spectre observée dans les lignes suivantes est bien plus intéressante dans la mesure où elle renseigne sur le rôle de chaque interaction dans les propriétés du  $Mo_6$ . Si l'on se focalise sur l'énergie du triplet le plus bas, on constate qu'elle change peu quand  $e$ ,  $e'$ ,  $J$  et  $J'$  sont annihilés. Dans le cas où ce sont  $t$  et  $t'$  ou  $V$  qui sont annulés, on voit en revanche que l'état fondamental n'est pas le bon.

On en vient à la conclusion qui peut sembler assez paradoxale que le couplage antiferromagnétique  $J$  entre les électrons magnétiques ne joue qu'un rôle mineur dans la très forte stabilisation de l'état singulet fondamental par rapport au premier état triplet et que c'est le transfert électronique et la répulsion électrostatique qui en sont l'origine.

Afin d'illustrer ce phénomène, j'ai étudié deux modèles de type Hückel étendu très simples où deux électrons sont délocalisés sur un triangle équilatéral ou sur un carré (schémas de la figure 2.3.1). Dans le cas du triangle, je trouve que pour une valeur de  $t$  positive, l'état fondamental est un état triplet non dégénéré et que le premier état excité est un état singulet doublement dégénéré situé à une énergie  $t$  au-dessus (dans le cas où  $t$  serait négatif, on observerait l'inverse, à

savoir un état fondamental singulet non-dégénéré est un premier état excité triplet doublement dégénéré à  $t$  au-dessus).

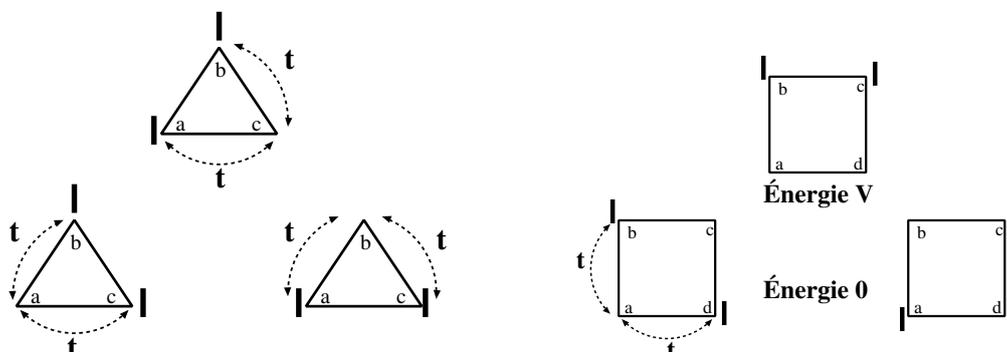


FIGURE 2.3.1 – Modèle de Hückel pour deux électrons dans un triangle équilatéral (gauche) et modèle t-V pour deux électrons dans un carré.

Dans le cas du carré, un développement perturbatif de l'influence des formes d'énergie  $V$  sur les formes où les électrons sont sur des sites éloignés indique une stabilisation du singulet fondamental de  $4t^2/V$  par rapport à l'état triplet dégénéré. Ce mécanisme est à mettre en parallèle avec le mécanisme de Anderson qui stabilise de  $4t^2/U$  l'état singulet issu du couplage de deux électrons sur deux sites. Mais alors que  $U$  est très grand (énergie des formes ioniques par rapport aux formes neutres, soit 3-5eV),  $V$ , qui correspond à la différence de répulsion électrostatique entre les électrons selon qu'ils sont sur la diagonale ou sur le côté du carré, est beaucoup plus faible (0,65-0,70eV). Dans un carré, la délocalisation des deux électrons induit donc un couplage antiferromagnétique (quel que soit le signe de  $t$ ) très important.

Dans le  $Mo_6$ , le déplacement d'un électron par rapport à l'autre peut s'effectuer comme dans un triangle ou dans un carré. On assiste donc à une compétition entre des mécanismes ferromagnétiques et antiferromagnétiques dont le résultat dépend de la topologie du système. Dans le cas du  $Mo_6$ , ce sont clairement les mécanismes antiferromagnétiques qui l'ont emporté. Les mécanismes ferromagnétiques ont-ils dit leur dernier mot ?

### 2.3.3 Propriétés du $Mo_5W$

Le spectre du  $Mo_5W$  calculé soit sur la molécule entière, soit à partir du hamiltonien modèle, est donné dans le tableau 2.5. Les paramètres du hamiltonien modèle ont été simplifiés : toutes interactions de même type sont considérées identiques  $t=360\text{meV}$ ,  $t'=-136\text{meV}$ ,  $e=-70\text{meV}$ ,  $e'=+22\text{meV}$ ,  $V=687\text{meV}$ ,  $J=-53\text{meV}$  et  $J'=-9\text{meV}$ . Malgré ces simplifications assez grossières, les résultats sont en bon accord avec les valeurs DDCI sur le système complet.

La première remarque qui s'impose est que l'état fondamental est triplet, nettement plus stable que le premier état singulet situé 80meV plus haut. Afin de nous assurer que la victoire du ferromagnétisme a été obtenue loyalement et n'est pas due à un artéfact lié à la structure du  $Mo_5W$  optimisée pour le déterminant de  $M_s=1$ , nous avons répété les calculs de fragments avec la structure optimisée pour le déterminant  $M_s=0$ .  $t$  et  $V$  ne se trouvent qu'à peine affectés par le changement de structure, l'état fondamental reste triplet et l'écart avec le premier état singulet

	<sup>1</sup> A	<sup>1</sup> A	<sup>1</sup> A	<sup>1</sup> E	<sup>1</sup> A	<sup>1</sup> A	<sup>1</sup> E	<sup>1</sup> A	<sup>1</sup> A	<sup>1</sup> A	<sup>1</sup> E	<sup>1</sup> A
Complet	78	197	567	597	1104	1387	1520	2182	2270	3255	3462	4414
H. mod.	61	259	646	646	1093	1561	1618	2205	2398	3295	3702	4476
	<sup>3</sup> A	<sup>3</sup> E	<sup>3</sup> E	<sup>3</sup> A	<sup>3</sup> A	<sup>3</sup> A	<sup>3</sup> E	<sup>3</sup> A	<sup>3</sup> A	<sup>3</sup> E	<sup>3</sup> A	
Complet	0	218	585	1044	1309	1784	2032	2549	3481	3847	4715	
H. Mod.	0	297	619	1132	1387	1818	2084	2629	3562	3953	4818	

 TABLE 2.5 – Spectre énergétique du Mo<sub>5</sub>W en meV.

change peu. Les mécanismes ferromagnétiques ont bien pris leur revanche et il convient de décrypter leur tactique pour, pourquoi pas, proposer des molécules dans lesquelles ils pourraient encore plus pousser leur avantage. Focalisons pour cela notre attention sur les paramètres jouant un rôle majeur dans le bas de spectre :

- la très grande valeur de  $\epsilon(W)$  permet de négliger les configurations dans lesquelles un électron occupe l'orbitale du W, on se retrouve donc avec un système de deux électrons délocalisés sur une pyramide à base carrée ;
- la valeur nettement négative de  $\epsilon(Mo_{pol})$  impose une préférence pour les déterminants faisant apparaître l'occupation du sommet par un électron (groupe (a) de la figure 2.3.2) ;
- la valeur positive de  $V$  permet ensuite de privilégier les déterminants du groupe (b) pour lesquels l'énergie orbitalaire est moins favorable ( $Mo_{pol}$  n'a pas d'électron) mais les électrons restent éloignés ;
- restent alors les déterminants du groupe (c) où les électrons occupent deux  $Mo_{eq}$  voisins.

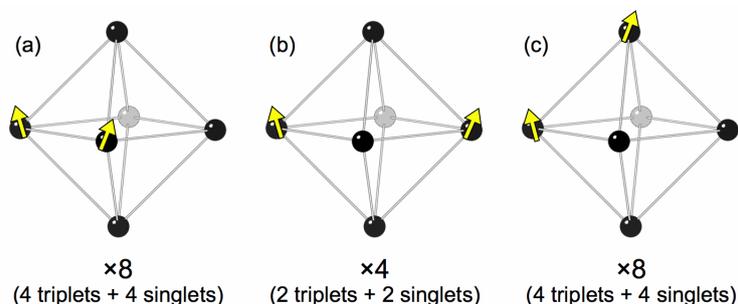


FIGURE 2.3.2 – Configurations les plus favorables pour les deux électrons du Mo<sub>5</sub>W. Le W est le site à l'arrière, la pyramide à base carrée décrite dans le texte est perpendiculaire à la feuille et pointe vers le lecteur.

L'énergie des déterminants et leurs interactions peuvent être exprimées en fonction de  $\epsilon(Mo_{eq})$ ,  $\epsilon(Mo_{pol})$ ,  $V$ ,  $t$  et  $t'$ . Afin de comprendre l'origine du couplage ferromagnétique, considérons tout d'abord les trois groupes de déterminants pris séparément puis introduisons progressivement les interactions entre eux (la matrice totale est représentée par le tableau 2.6).

Les spectres correspondant aux groupes séparés sont représentés sur la figure 2.3.3. Chaque spectre fait apparaître des états singulets et triplets dégénérés et, comme attendu, les états issus de (b) sont plus stables que ceux issus de (c) et les états les plus bas, un singulet et un triplet dégénérés, proviennent de l'ensemble (a). La localisation d'un électron au sommet de la

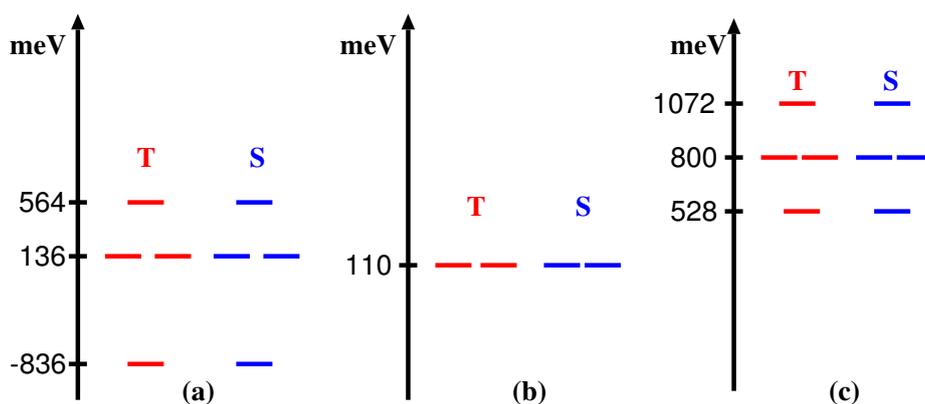


FIGURE 2.3.3 – Énergie (meV) des états des ensembles a, b et c pris séparément.

pyramide tandis que l'autre est autorisé à circuler sur sa base n'est donc pas suffisante pour induire une levée de dégénérescence entre ces deux états.

Le couplage de (a) avec (c) induit une très forte stabilisation du triplet le plus bas alors que le singulet le plus bas n'est pas affecté (spectre de droite de la figure 2.3.4). Les deux électrons peuvent alors se délocaliser sur une face de la pyramide, le mécanisme ferromagnétique à l'œuvre est celui décrit un peu plus tôt (triangle de la figure 2.3.1).

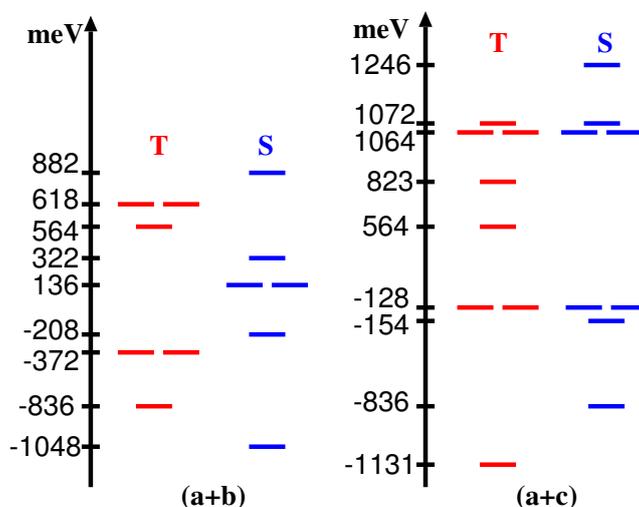


FIGURE 2.3.4 – Énergie (meV) des états des ensembles (a+b) et (a+c).

Si on considère maintenant le résultat des interactions de (a) avec (b) (spectre de gauche de la figure 2.3.4), on observe une forte stabilisation de l'état singulet le plus bas et c'est maintenant l'énergie du triplet qui n'est pas modifiée. Les électrons se délocalisent maintenant selon un triangle dont l'un des côtés est la diagonale de la base de la pyramide.  $t'$  étant négatif, un modèle adapté à cette situation est représenté sur la figure 2.3.5. Sa diagonalisation montre que l'état fondamental singulet est stabilisé de  $|t'|$  par rapport au triplet le plus bas.

Enfin, la figure 2.3.6 représente le spectre issu de l'interaction de tous les déterminants (voir tableau 2.6). Le triplet fondamental a la même énergie qu'à l'issue du couplage (a+c)

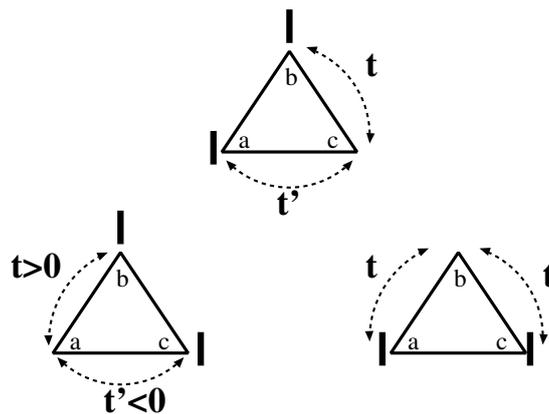


FIGURE 2.3.5 – Modèle de Hückel pour un triangle avec des intégrales de saut de signe différent.

et le singulet le plus bas la même énergie qu’après diagonalisation de l’ensemble  $(a+b)$ . L’état fondamental est bien un état triplet 80meV plus stable que le premier état singulet excité, en complète cohérence avec les résultats DDCI sur le POM entier. On peut comprendre la victoire des mécanismes ferromagnétiques d’un part par le fait qu’ils font appel uniquement à  $t$  alors que les mécanismes antiferromagnétiques font aussi intervenir  $t'$ , plus faible ; d’autre part, les mécanismes ferromagnétiques se développent sur quatre triangles quand l’antiferromagnétisme n’en a que deux pour se déployer.

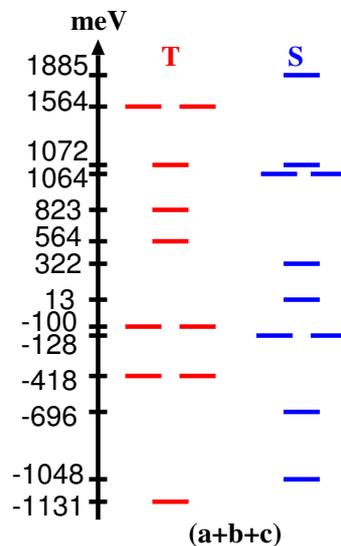


FIGURE 2.3.6 – Énergie (meV) des états de  $(a+b+c)$ .

Cette étude sur des modèles vient renforcer la confiance que nous pouvons avoir dans la nature ferromagnétique du couplage, elle permet d’identifier les mécanismes qui en sont à l’origine et montre l’importance de la topologie sur la nature du couplage magnétique totale entre les électrons. J’aimerais insister sur la mise en évidence de la possibilité d’induire un couplage ferro-

magnétique ou anti-ferromagnétique entre deux électrons par les seuls mécanismes de transfert électronique et de répulsion électrostatique inter-sites. Ce phénomène est à rapprocher du mécanisme d'Anderson qui implique le transfert électronique et la répulsion électrostatique *intra-site* mais qui lui n'apporte qu'une contribution anti-ferromagnétique.

{a}								{b}				{c}							
0	0	t2	0	t'	0	t2	0	0	t	0	0	0	t	0	0	0	0	0	t
0	0	0	t2	0	t'	0	t2	t	0	0	0	t	0	0	0	0	0	0	t
t2	0	0	0	t2	0	t'	0	0	0	0	t	t	0	0	t	0	0	0	0
0	t2	0	0	0	t2	0	t'	0	0	t	0	0	t	t	0	0	0	0	0
t'	0	t2	0	0	0	t2	0	t	0	0	0	0	0	t	0	0	t	0	0
0	t'	0	t2	0	0	0	t2	0	t	0	0	0	0	0	t	t	0	0	0
t2	0	t'	0	t2	0	0	0	0	0	t	0	0	0	0	0	t	0	t	0
0	t2	0	t'	0	t2	0	0	0	0	0	t	0	0	0	0	0	t	0	t
0	t	0	0	t	0	0	0	$\epsilon-V$	0	0	0	t2	0	t2	0	0	t2	t2	0
t	0	0	0	0	t	0	0	0	$\epsilon-V$	0	0	0	t2	0	t2	t2	0	0	t2
0	0	0	t	0	0	t	0	0	0	$\epsilon-V$	0	0	t2	t2	0	t2	0	t2	0
0	0	t	0	0	0	0	t	0	0	0	$\epsilon-V$	t2	0	0	t2	0	t2	0	t2
0	t	t	0	0	0	0	0	t2	0	0	0	$\epsilon$	0	0	t'	0	0	t'	0
t	0	0	t	0	0	0	0	0	t2	t2	0	0	$\epsilon$	t'	0	0	0	0	t'
0	0	0	t	t	0	0	0	t2	0	t2	0	0	t'	$\epsilon$	0	0	t'	0	0
0	0	t	0	0	t	0	0	0	t2	0	t2	t'	0	0	$\epsilon$	t'	0	0	0
0	0	0	0	0	t	t	0	0	t2	t2	0	0	0	0	t'	$\epsilon$	0	t'	0
0	0	0	0	t	0	0	t	t2	0	0	t2	0	0	t'	0	0	$\epsilon$	0	t'
0	t	0	0	0	0	t	0	t2	0	t2	0	t'	0	0	0	t'	0	$\epsilon$	0
t	0	0	0	0	0	0	t	0	t2	0	t2	0	t'	0	0	0	t'	0	$\epsilon$

TABLE 2.6 – Matrice représentative du hamiltonien modèle simpliste pour le  $Mo_5W$ .  $t$  et  $t'$  correspondent respectivement aux sauts selon les côtés et les diagonales de la base de la pyramide,  $t2$  au saut entre le sommet et la base,  $\epsilon$  à l'énergie des orbitales de la base par rapport à celle du sommet et  $V$  à la différence de répulsion électrostatique selon que les électrons sont sur des sites voisins ou séparés.

### 2.3.4 Propriétés du reste de la série des $Mo_{6-x}W_x$

Le spectre des représentants du reste de la série (voir figure 2.3.7) a été obtenu à partir de calculs sur des hamiltoniens modèles afin d'étudier la nature de l'état fondamental et donc du couplage entre les deux électrons.

Les valeurs des paramètres sont celles issues des calculs sur le  $Mo_6$  et le  $Mo_5W$ , la transférabilité de ces paramètres étant justifiée par la similarité des paramètres obtenus dans les deux cas. Les différences d'énergie entre les états singulet et triplet les plus bas sont reportées dans la table 2.7.

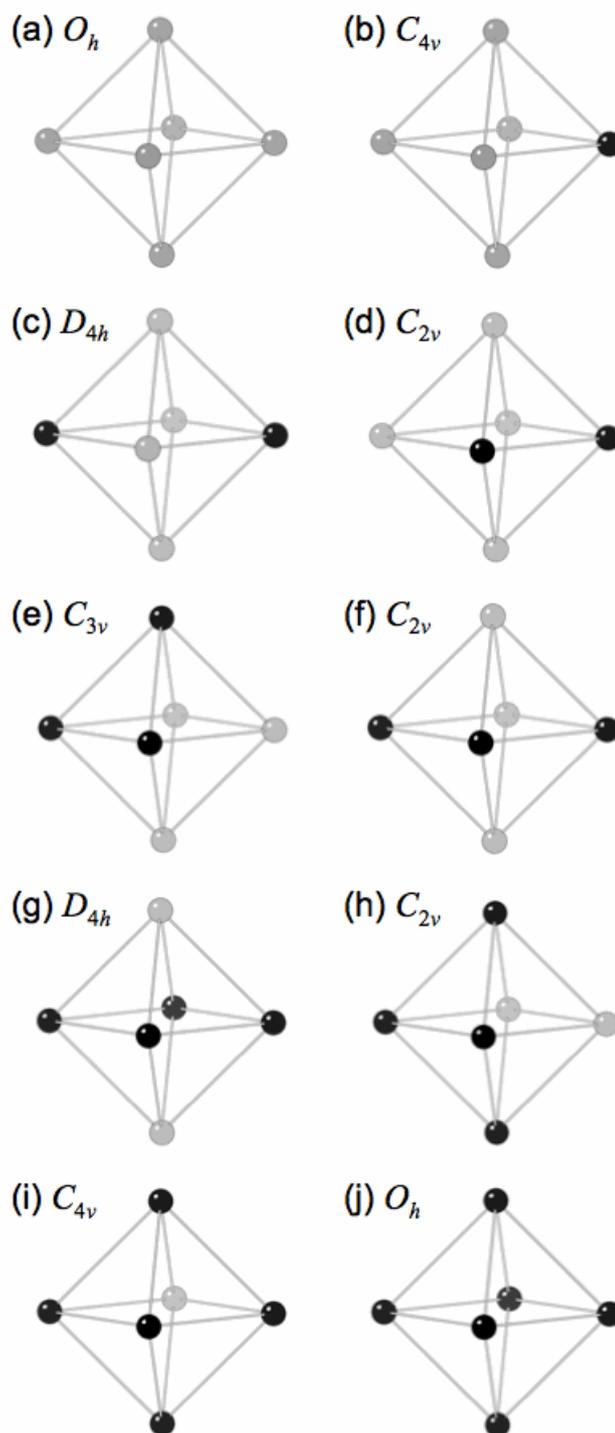


FIGURE 2.3.7 – Représentation des Lindqvist  $\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x$ . En gris les Mo, en noir les W. : (a)  $\text{Mo}_6$ ; (b)  $\text{Mo}_5\text{W}$ ; (c)  $\text{trans-Mo}_4\text{W}_2$ ; (d)  $\text{cis-Mo}_4\text{W}_2$ ; (e)  $\text{fac-Mo}_3\text{W}_3$ ; (f)  $\text{mer-Mo}_3\text{W}_3$ ; (g)  $\text{trans-Mo}_2\text{W}_4$ ; (h)  $\text{cis-Mo}_4\text{W}_2$ ; (i)  $\text{trans-MoW}_5$ ; (j)  $\text{W}_6$ .

## 2.4 Origine du fort couplage antiferromagnétique des ions polyoxométallates réduits par un nombre pair d'électrons

	Mo <sub>6</sub>	Mo <sub>5</sub> W	Mo <sub>4</sub> W <sub>2</sub>		Mo <sub>3</sub> W <sub>3</sub>		Mo <sub>2</sub> W <sub>4</sub>		MoW <sub>5</sub>	W <sub>6</sub>
			<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>mer</i>	<i>fac</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>		
H. Mod.	-198	61	-155	-193	-49	352	-6	-12	-29	-238

TABLE 2.7 – Différence d'énergie (meV) entre les états singulet et triplet les plus bas dans la série Mo<sub>6-x</sub>W<sub>x</sub>. Une valeur négative indique un état singulet fondamental.

Mo<sub>4</sub>W<sub>2</sub> présente un fort couplage antiferromagnétique entre les deux électrons. Pour l'isomère *trans*, la valeur élevée de  $\epsilon(W)$  permet de voir le système comme un carré sur lequel se délocalisent les deux électrons. Nous avons donc affaire au mécanisme présenté sur la figure 2.3.1 qui résulte en un couplage antiferromagnétique important.

L'origine du couplage dans l'isomère *cis* est plus compliquée à expliquer. La faible valeur du  $\epsilon$  des Mo opposés aux W favorise la localisation des électrons sur ces sites (plus proches voisins l'un de l'autre) mais elle rentre en compétition avec V qui cherche à éloigner les électrons sur des sites opposés, et donc plutôt sur les deux autres Mo car  $\epsilon(W)$  est très grand. Si l'on prend l'énergie des premiers déterminants comme référence, les seconds ont une énergie  $2\epsilon-V$  soit 900meV. La troisième possibilité, un électron sur un Mo opposé à un W et l'autre sur l'un des deux Mo se faisant face, se situe à une énergie intermédiaire de  $\epsilon$  soit 800meV. Un développement perturbatif de l'effet des déterminants excités sur les plus bas montre qu'à l'ordre 3 apparaît une contribution antiferromagnétique (évaluée à 290meV) partiellement compensée par une contribution ferromagnétique d'ordre 4 évaluée à 100meV. L'effet total antiferromagnétique (stabilisation de 190meV) est en accord avec le résultat de la diagonalisation du hamiltonien modèle (155meV).

De façon intéressante, les isomères *mer* et *fac* de Mo<sub>3</sub>W<sub>3</sub> présentent des couplages de nature différente. Le comportement fortement ferromagnétique de l'isomère *fac*, dans lequel les deux électrons circulent essentiellement sur une face triangulaire, s'explique par la contribution ferromagnétique identifiée pour le Mo<sub>5</sub>W. Pour l'autre isomère, c'est la contribution antiferromagnétique représentée sur la figure 2.3.5 qui explique le comportement moyennement antiferromagnétique.

Le faible couplage des deux électrons dans les deux isomères de Mo<sub>2</sub>W<sub>4</sub> s'explique par la forte localisation des électrons sur les Mo, bloquant le saut dont nous avons montré qu'il joue un rôle dans le couplage magnétique. La localisation d'un électron sur un Mo et le W opposé dans MoW<sub>5</sub> explique aussi le faible couplage.

W<sub>6</sub> présente un couplage AF encore plus fort que Mo<sub>6</sub> car il présente la même topologie mais des intégrales de saut plus importantes.

## 2.4 Origine du fort couplage antiferromagnétique des ions polyoxométallates réduits par un nombre pair d'électrons

La méthode en deux étapes basée sur l'extraction des paramètres microscopiques à partir de calculs sur des fragments immergés suivie de leur utilisation dans un hamiltonien modèle a été appliquée à une série de composés pour comprendre l'origine du fort couplage antiferromagnétique qu'ils abritent.

Le plus simple, le Keggin  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$  (en cours  $\text{M}_{12}$ , avec  $\text{X}=\text{P}, \text{Si}, \dots$  et  $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$ ) réduit par 2 électrons, est de symétrie tétraédrique, tous les métaux sont donc cristallographiquement équivalents. Le decatungstate  $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{6-}$  (en cours  $\text{W}_{10}$ ) [91, 70] réduit par deux électrons tendrait à adopter une symétrie  $\text{D}_{4h}$  mais la position des contre-ions ne le permet pas, il est donc  $\text{C}_i$  et présente 5 métaux cristallographiquement différents (figure 2.4.2). Le  $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{n-}$  [92] a été obtenu dans deux états d'oxydation différents ( $\text{V}^{\text{IV}}_{18}\text{O}_{42}^{12-}$  et  $\text{V}^{\text{IV}}_{10}\text{V}^{\text{V}}_8\text{O}_{42}^{4-}$ ), les deux structures étant  $\text{C}_1$ . Le dernier POM présenté, le  $\text{Mo}_8\text{V}_4$ , est réduit par quatre électrons.

### 2.4.1 Étude du $\text{W}_{12}$

Tous les métaux de  $\text{W}_{12}$  étant cristallographiquement équivalents, l'énergie orbitalaire est la même pour tous, elle apparaît comme une terme constant de l'énergie de tous les déterminants formés par la répartition des deux électrons excédentaires sur les douze métaux, elle n'a donc pas à être considérée. Les paramètres qui ont été extraits de calculs sur des fragments immergés sont les  $t$ ,  $J$  et  $e$  entre premiers et seconds voisins. La répulsion électrostatique  $V$  entre centres éloignés est compliquée à évaluer dans la mesure où, comme nous l'avons vu dans la section dédiée aux Lindqvist, les effets d'écrantage doivent être correctement pris en compte et nécessitent *a priori* de faire un calcul sur le Keggin entier. Nous nous sommes contentés d'extraire précisément la valeur de la répulsion entre premiers et second voisins, les autres valeurs sont obtenues en considérant des charges ponctuelles. Les fragments utilisés, trois dimères et un tétramère, sont représentés sur la figure 2.4.1.

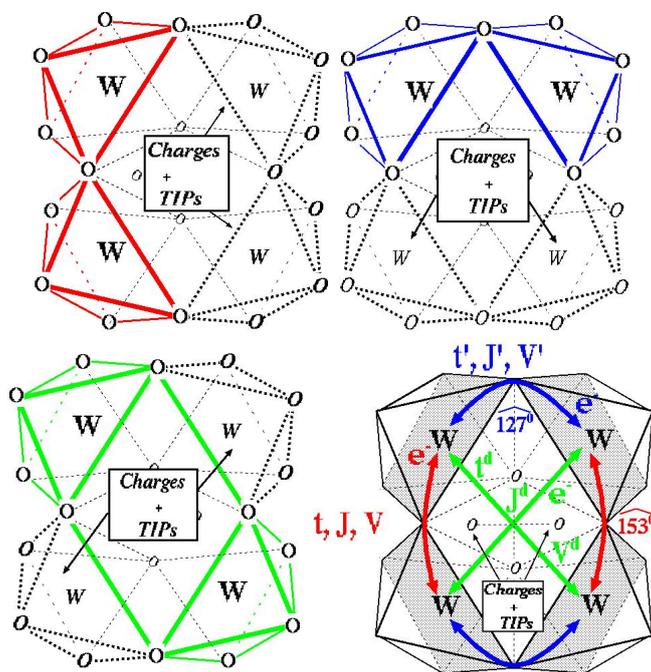


FIGURE 2.4.1 – Fragments utilisés pour les calculs sur le  $\text{W}_{12}$  et mise en évidence des atomes qui sont traités explicitement ou modélisés par des charges et TIPs dans les différents fragments. Les autres atomes du reste du Keggin sont dans tous les cas modélisés par des charges et des TIPs.

2.4 Origine du fort couplage antiferromagnétique des ions polyoxométallates réduits par un nombre pair d'électrons

Les résultats obtenus au niveau DDCI sur chaque fragment contenant un ou deux électrons sont rassemblés dans le tableau 2.8. On peut voir que les intégrales de saut sont légèrement plus grandes que dans le  $\text{Mo}_6$  (tableau 2.2). Entre premiers voisins elles ont des valeurs proches alors que les angles W-O-W avec l'oxygène pontant sont très différents,  $152^\circ$  pour t et  $127^\circ$  pour t'. L'intégrale de saut entre seconds voisins t<sup>d</sup> n'est pas négligeable et de signe opposé à t et t'. On remarque aussi que les valeurs sont similaires, quels que soient la taille du fragment et le nombre d'électrons délocalisés.

meV	t	t'	t <sup>d</sup>	J	J'	J <sup>d</sup>	e	e'	e <sup>d</sup>
2W	467	507	-	-178	-219	-3,2			
1e-/4W	504	542	-140						
2e-/4W	490/503	509/522	-154	-151	-190	+2,1	-8/+16	-5/+16	-67

TABLE 2.8 – Valeurs des interactions du  $W_{12}$  extraites sur les dimères (2W) ou le tétramère (4W).

Les intégrales d'échange entre premiers voisins sont grandes, celles entre seconds voisins négligeables. Comme pour  $\text{Mo}_6$ , on constate que les calculs de dimères, dans lesquels les électrons sont contraints à rester sur des métaux premiers voisins, ont tendance à surestimer l'intensité du couplage.

Concernant l'échange-transfer, le terme diagonal est nettement plus grand que les deux autres. En effet, on peut montrer perturbativement qu'il mobilise t et t' alors que les deux autres impliquent t<sup>d</sup>.

meV	$V_V-V_{IV}$	$V_V-V_{III}$	$V_{III}-V_I$	$V_{II}-V_I$
DDCI	65	855		
Charges ponctuelles	320	1340	1545	300

TABLE 2.9 – Différences de répulsion électrostatique entre sites les plus proches ( $V_V$ ), second voisins ( $V_{IV}$ ), ..., ou les plus éloignés  $V_I$ .

Les valeurs de répulsion électrostatique sont rassemblés dans le tableau 2.9 en comparaison aux valeurs obtenues avec des charges ponctuelles. On voit qu'un calcul DDCI, qui considère les effets d'écrantage (dû essentiellement aux ions *oxo*), donne des valeurs nettement plus faibles. En considérant les valeurs DDCI disponibles et les valeurs de charges ponctuelles pour  $V_{III}$ ,  $V_{II}$  et  $V_I$ , on obtient

$$V_V=2600\text{meV}, V_{IV}=2535\text{meV}, V_{III}=1545\text{meV} \text{ et } V_{II}=300\text{meV}$$

en prenant  $V_I$  (entre sites les plus éloignés) comme référence d'énergie.

À partir des valeurs des t, J et  $V$ , un hamiltonien modèle basé sur les formes à 0 ou 1 électron par site montre que l'état fondamental est un état singulet séparé de 200meV du premier état triplet. Ces calculs sont en accord avec le très fort couplage antiferromagnétique mis en évidence expérimentalement.

L'avantage d'une étude théorique à l'aide d'un hamiltonien modèle est qu'elle offre la possibilité de jouer avec l'intensité de chaque paramètre afin d'en évaluer l'importance sur le couplage magnétique. Nous avons ainsi vérifié la stabilité des résultats avec la valeur des paramètres  $V_I$ ,  $V_{II}$  et  $V_{III}$  estimés grossièrement. Nous avons réalisé deux tests : dans le premier, la valeur de  $V_{II}$  varie entre celles de  $V_I$  et  $V_{III}$ ; dans le second, le rapport  $\frac{V_{III}-V_I}{V_{II}-V_I}$  est gardé constant mais  $V_{II}-V_I$  varie de 0 à 500meV, soit 1,6 fois la valeur obtenue avec les charges ponctuelles. Nous avons pu constater qu'à l'intérieur de ces variations d'amplitude très importante, l'écart singulet-triplet reste très important. Nous pouvons ainsi avoir raisonnablement confiance dans nos conclusions.

Nous nous sommes ensuite intéressés au rôle des intégrales d'échange magnétique  $J$  et  $J'$ . Pour cela, nous avons considéré que  $J=J'$  et avons fait varier cette valeur entre -500 et +500meV, une plage de valeur bien au-delà du raisonnable. Nous avons pu constater que l'écart singulet-triplet n'est modifié que de quelques pour-cents. En effet, les fortes répulsions électrostatiques entre sites proches ( $V_V$  et  $V_{IV}$ ) maintiennent les électrons à distance, empêchant ainsi l'échange magnétique de jouer un rôle important.

Ce travail vient renforcer la conclusion pour le moins paradoxale que l'origine du couplage antiferromagnétique entre électrons délocalisés de POMs réduits provient des effets combinés de la répulsion électrostatique et des intégrales de saut alors que les fortes intégrales d'échange antiferromagnétiques entre sites voisins ne jouent qu'un rôle mineur.

### 2.4.2 Étude du $W_{10}$

Afin de vérifier la généralité de nos conclusions sur l'origine du couplage AF dans les POM réduits par deux électrons, nous avons étudié le  $W_{10}$  formé par des métaux identiques chimiquement mais très différents cristallographiquement et qui présente une connectivité plus complexe (voir figure 2.4.2).

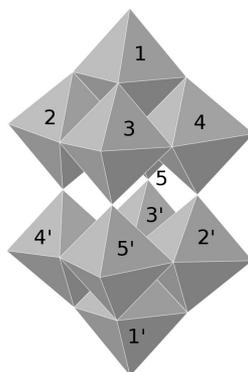


FIGURE 2.4.2 – Structure du  $W_{10}$ . 1 et 1' sont appelés sites polaires, 2-5 et 2'-5' sites tropicaux.

Une première constatation est que les interactions qui seraient équivalentes si le système était de symétrie  $D_{4h}$  (et qui ne le sont plus du fait de la position des contre-ions qui abaissent la symétrie) diffèrent entre elles d'une dizaine de pourcents au maximum, les interactions du  $W$  polaire avec ses voisins étant les plus affectées. Dans le tableau 2.10, seules les valeurs moyennes sont reportées.

meV	t	J
polaire-tropical	384	-123
intra-tropical	544	-250
inter-tropical	696	-411

TABLE 2.10 – Valeurs moyennes des intégrales de saut et d'échange magnétique dans le  $W_{10}$ , en meV. Les sites tropicaux sont les atomes 2-5 et 2'-5' de la base des pyramides à base carrée.

L'énergie orbitalaire de chaque site par rapport à celle du W polaire est donnée dans le tableau 2.11. On peut constater que les sites tropicaux sont plus stables d'un peu plus de 1eV (valeur à comparer à celles du tableau 2.3 qui montre que l'orbitale d'un Mo est 2-3 eV plus stable que celle d'un W). On voit aussi que l'abaissement de la symétrie affecte peu l'énergie orbitalaire.

$\epsilon_2 - \epsilon_1$	$\epsilon_3 - \epsilon_1$	$\epsilon_4 - \epsilon_1$	$\epsilon_5 - \epsilon_1$
-1140	-1200	-1180	-1020

TABLE 2.11 – Énergies orbitales en meV des centres métalliques du  $W_{10}$

La valeur de la répulsion électrostatique entre sites, évaluée à partir de charges ponctuelles, n'est pas reportée. Les deux sites polaires étant les plus éloignés, la répulsion électrostatique jouera un rôle opposé à celui de l'énergie électrostatique en favorisant l'occupation des sites polaires.

Les calculs de hamiltonien modèle montrent que l'état singulet fondamental est beaucoup plus stable que le premier état triplet, en accord avec les résultats expérimentaux. Nous pouvons constater que la densité électronique est environ 2,5 fois plus importante sur un site tropical que sur un site polaire et que les paramètres J jouent un rôle bien plus faible que les termes t dans l'écart énergétique singulet-triplet.

Si l'on s'intéresse au rôle respectif des différentes intégrales de saut, en jouant avec l'intensité des différents t dans le hamiltonien modèle, on montre que le saut entre les sites polaires et tropicaux affecte peu l'écart singulet-triplet alors que l'effet des sauts intra et inter-tropicaux est beaucoup plus important.<sup>2</sup>

### 2.4.3 Étude du $V_{18}$

Le  $V_{18}$  peut être obtenu dans deux états d'oxydation,  $V_{18}^{IV}$  et  $V_{10}^{IV}V_8^V$ . On observe que le couplage AF est nettement plus fort quand il a 10 électrons magnétiques que quand il en a 18 (voir figure 2.4.3), alors qu'intuitivement on attendrait que plus il y a d'électrons, plus ils sont proches et donc plus ils interagissent. C'est ce qui nous a poussé à choisir ce troisième exemple pour mettre à nouveau en évidence le rôle prépondérant du transfert électronique sur l'échange magnétique dans les propriétés magnétiques des POM réduits. De plus, contrairement aux deux

2. Les sauts intra-tropicaux se produisent entre les atomes numérotés 2, 3, 4 et 5 (notation de la figure 2.4.2), les sauts inter-tropicaux entre 2 et 4', entre 3 et 5', entre 4 et 2' et entre 5 et 3'.

premiers POM étudiés pour lesquels la courbe de  $\chi T$  est plate jusqu'à température ambiante, nous avons ici des courbes auxquelles comparer les prédictions de notre hamiltonien modèle.

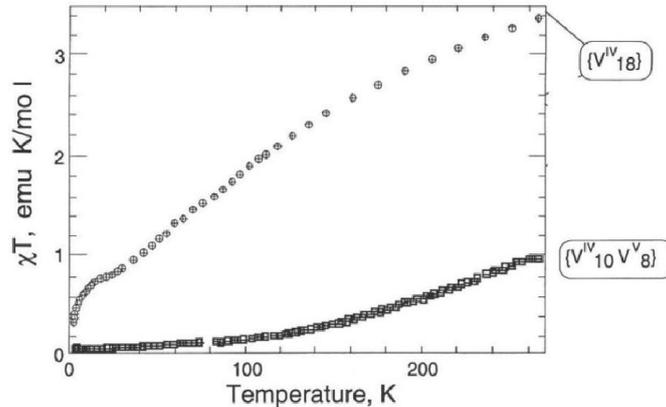


FIGURE 2.4.3 – Courbes de  $\chi T$  du  $V_{18}$ , tiré de [92].

Le problème majeur que nous avons rencontré ici tient à la taille de la matrice représentative du hamiltonien modèle qui rendait impossible, à l'époque, sa diagonalisation dans le cas du système à 10 électrons. Nous avons donc construit un système simplifié à 10 sites contenant 10 électrons (pour représenter le cas complètement réduit) et à 6 électrons (pour être au plus près de la densité du cas à 10 électrons sur 18 sites). Nous avons clairement reproduit la tendance à l'augmentation du couplage avec la diminution du nombre d'électrons et mis en évidence le faible rôle de l'échange magnétique par rapport à la délocalisation électronique dans le couplage AF. Ainsi, quand le système est complètement réduit (1 électron par site), la délocalisation est bloquée, lui empêchant d'exprimer son effet fortement AF, les intégrales d'échange étant les seules à jouer ce rôle. Par contre, dès que le nombre d'électron magnétique diminue, l'activité de la délocalisation se trouve libérée.

#### 2.4.4 La série $[Te_2XMo_8^VI V_4^{IV}O_{40}]^{n-}$ , $X = P^V, As^V, Si^{IV}, Ge^{IV}$

Mes recherches sur les propriétés magnétiques du  $[Te_2XMo_8^VI V_4^{IV}O_{40}]^{n-}$  (figure 2.4.4) ont été faites en réponse à la demande d'expérimentateurs du groupe d'Emmanuel Cadot de l'Université de Versailles, surpris d'observer un très fort couplage AF de 78meV entre les électrons magnétiques de ce POM. En effet, les quatre électrons magnétiques étant portés par les V très éloignés les uns des autres, le système était attendu paramagnétique. Ce travail, non encore publié, a suivi la même démarche que celle exposée ci-dessus : extraction des paramètres microscopiques  $t, J, \varepsilon$  à partir de calculs de fragments immergés, estimation de  $V$  à partir de la distance entre sites puis introduction de ces valeurs dans un hamiltonien modèle adapté.

La valeur de l'énergie orbitale des Mo par rapport à celle des V se situe entre 1,3 et 1,6eV, le transfert électronique entre Mo et V entre 420 et 480 meV, celui entre Mo autour de 350meV.

La courbe de susceptibilité calculée est représentée sur la figure 2.4.5 (pointillés rouges) avec la courbe expérimentale (trait plein noir). On peut voir que si la tendance est bonne, le couplage magnétique est légèrement sous-estimé. La courbe en tirets bleus a été obtenue sans modifier

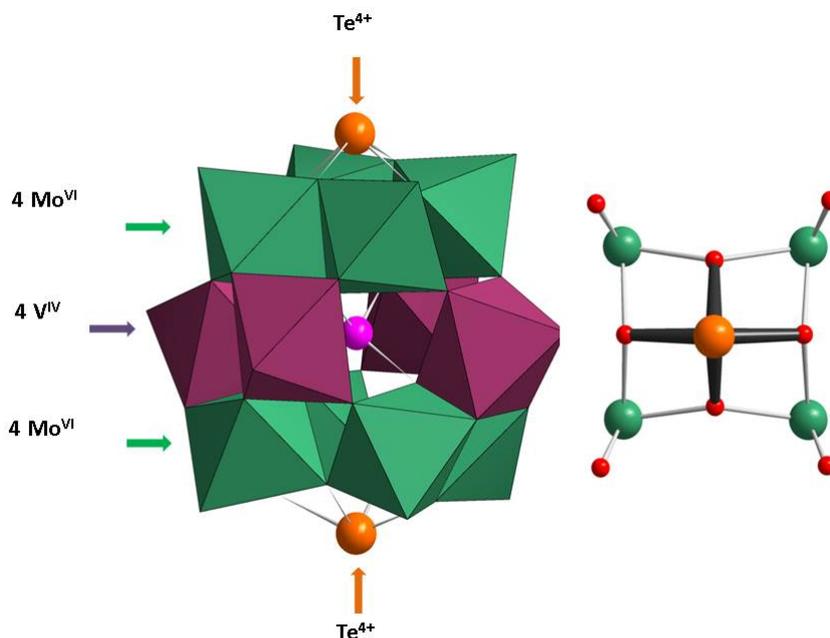


FIGURE 2.4.4 – Représentations de la série de composés  $[Te_2XMo_8^{VI}V_4^{IV}O_{40}]^{n-}$  avec  $X = P^V, As^V, Si^{IV}, Ge^{IV}$

aucune des valeurs des interactions obtenues à partir de calculs de fragments immergés mais en divisant par 2 toutes les valeurs de  $V$  afin de tenir compte grossièrement des effets d'écrantage. Sa similitude avec la courbe expérimentale est remarquable et montre qu'au-delà des tendances notre méthode peut prétendre à être quantitative. Il convient cependant pour cela d'arriver à quantifier rigoureusement les répulsions électrostatiques entre sites, recherche qui sera détaillé dans la partie projet.

Enfin, il est extrêmement facile et rapide de calculer la courbe de susceptibilité du système dans un état redox différent en considérant le même hamiltonien modèle avec les mêmes valeurs d'interactions microscopiques mais pour un nombre d'électrons célibataires différent. La figure 2.4.6 représente les courbes de susceptibilité magnétique de  $[Te_2AsMo_8^{VI}V_4^{IV}O_{40}]^{n-}$  pour 2, 3 et 4 électrons délocalisés sur les métaux. On peut constater une forte augmentation du couplage magnétique avec la diminution du nombre d'électrons délocalisés. Ces résultats ont été confirmés par le groupe d'Emmanuel Cadot qui, suite à mes prédictions, a décidé de synthétiser et de caractériser le  $[Te_2AsMo_8^{VI}V_4^{IV}O_{40}]^{n-}$  réduit par 2 électrons.

## 2.5 Transition para-antiferromagnétique induite par un champ électrique extérieur.

Le composé  $V_{14}$  réduit par deux électrons ( $V_2^{IV}V_{12}^V$ ), schématisé sur la figure 2.5.1, présente la rare particularité d'être paramagnétique, c'est-à-dire que les électrons ne sont pas couplés

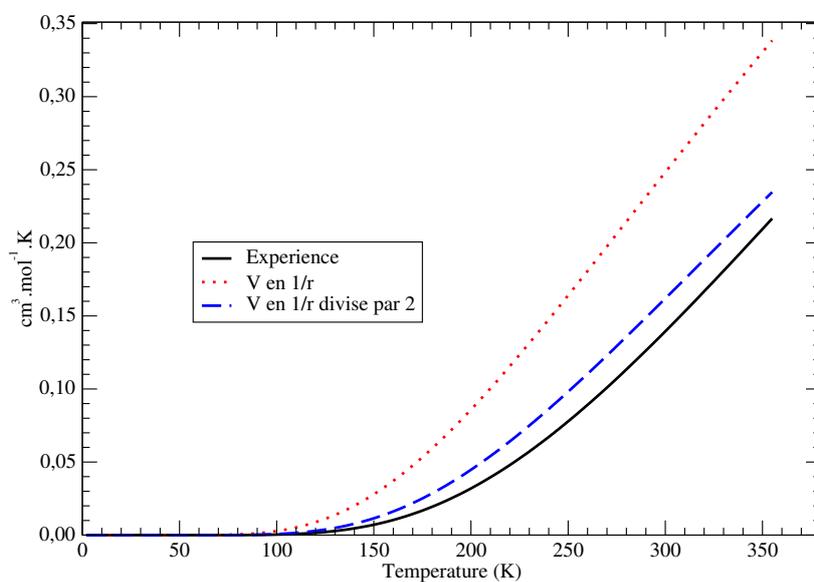


FIGURE 2.4.5 – Courbes  $\chi T$  théoriques et expérimentale du  $\text{Mo}_8\text{V}_4$ .

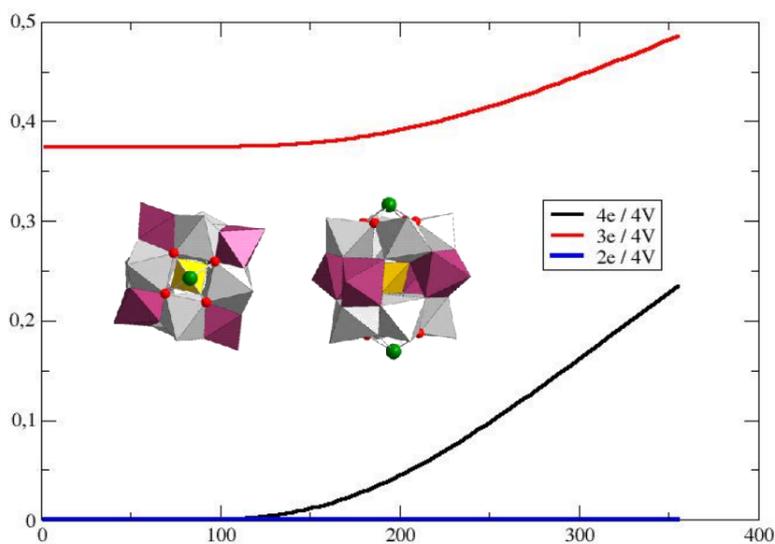


FIGURE 2.4.6 – Courbe  $\chi T$  de  $[\text{Te}_2\text{AsMo}_8^{\text{VI}}\text{V}_4^{\text{IV}}\text{O}_{40}]^{n-}$  calculée pour 2, 3 et 4 électrons délocalisés sur les métaux.

magnétiquement.[93] C'est pour répondre à Ulrich Kortz de l'université de Bremen qui l'a synthétisé et étudié expérimentalement *in extenso* que je me suis intéressé à ce composé.

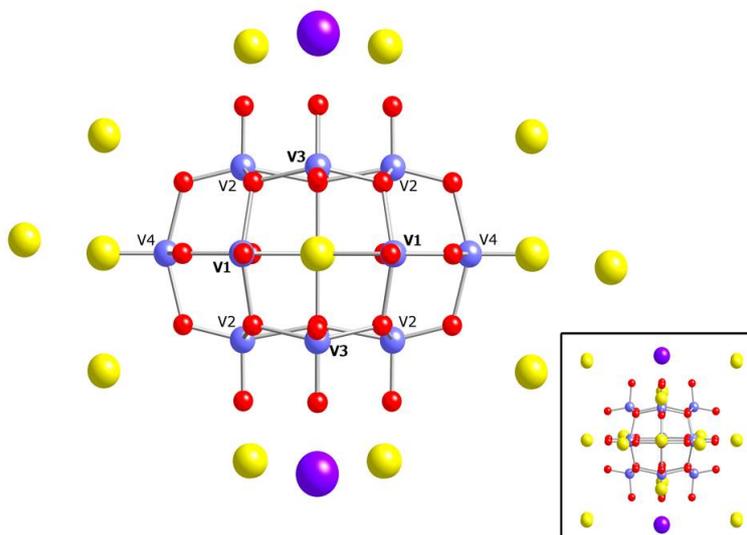


FIGURE 2.5.1 – Le  $V_{14}$  entouré de ses cations plus proches voisins. En jaune et bleu les contre-ions  $Na^+$  et  $K^+$ .

Le premier problème était de comprendre pourquoi les propriétés magnétiques de ce POM sont complètement différentes de celles de la plupart des autres. L'aspect le plus original de mon travail a été de m'intéresser ensuite à l'impact d'un champ électrique sur les propriétés magnétiques et de chercher s'il est possible d'activer les mécanismes responsables de l'antiferromagnétisme habituellement à l'œuvre dans les POM réduits.

### 2.5.1 Propriétés sans champ. Origine du paramagnétisme

La première étape a été, comme toujours, d'extraire les interactions concernant les deux électrons, à savoir  $t$ ,  $J$ ,  $\epsilon$  et  $V$ . Deux caractéristiques sont importantes : la faible valeur de  $\epsilon(V4)$  et la valeur très élevée (3eV) de  $\epsilon(V3)$  qui s'explique par la liaison forte que forme V3 avec les deux oxygènes apicaux auxquels il est lié, résultant en une forte déstabilisation de toutes ses orbitales 3d (voir figure 2.5.1). Par conséquent, les deux électrons tendent à se localiser sur les deux V4 polaires, aidés de surcroît par la répulsion électrostatique qui les éloigne ainsi au maximum. De plus, les quatre V3 équatoriaux forment une barrière empêchant la communication entre les deux pyramides à base carrée qu'ils séparent. Les deux électrons se trouvent ainsi découplés, le système est paramagnétique et les deux états les plus bas sont un singulet et un triplet quasiment dégénérés ( $\Delta E \simeq 0,02\text{meV}$ ) comme le montre le spectre du hamiltonien modèle dont les paramètres sont tirés des calculs de fragments immergés.

## 2.5.2 Influence du champ électrique

Pour étudier l'impact d'un champ électrique, nous avons procédé à des calculs de hamiltonien modèle dans lequel le champ électrique a été introduit très simplement en modifiant l'énergie orbitalaire de chaque site selon sa position selon la formule

$$\epsilon_i - \epsilon_j = (\epsilon_i^0 - \epsilon_j^0) - e \cdot \vec{E} \cdot \vec{r}_{ij} \quad (2.5.1)$$

où  $\epsilon_i^0$  est l'énergie orbitalaire du site  $i$  sans champ,  $\epsilon_i$  avec champ,  $\vec{E}$  le champ électrique et  $\vec{r}_{ij}$  le vecteur entre les deux sites  $i$  et  $j$ . Cette modélisation ne prend donc pas en considération la polarisation induite par le champ électrique et l'écrantage qui en résulte.

Nous pouvons alors étudier l'effet du champ électrique sur les états du bas du spectre selon son orientation et son intensité. Les conséquences les plus intéressantes sont obtenues quand le champ est appliqué selon le grand axe de la molécule (axe passant par les deux V4). L'évolution du spectre de basse énergie est donnée sur la figure 2.5.2 avec en encart la différence d'énergie entre l'état fondamental singulet et le premier état excité triplet.

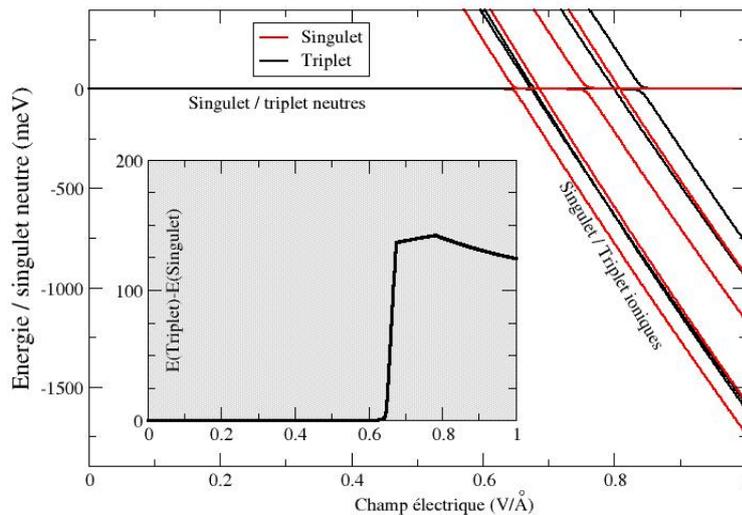


FIGURE 2.5.2 – Effet du champ électrique sur le spectre de basse énergie. En encart, la différence d'énergie entre l'état fondamental singulet et le premier état excité triplet. La définition de ce qui est ici caractérisé par neutre ou ionique est donnée dans les paragraphes qui suivent.

On remarque que pour un champ inférieur à 6,5V/nm, les états singulet et triplet les plus bas sont quasiment dégénérés et qu'au-delà cet écart vaut 130meV. Le champ électrique permet ainsi une transition para-antiferromagnétique extrêmement brutale : pour une variation du champ de 0,2V/nm, l'écart singulet-triplet (et donc le couplage entre les deux électrons) est multiplié par près de 10.000 !

Une analyse des fonctions d'onde permet d'expliquer simplement ce phénomène. Avant transition les deux états les plus bas correspondent essentiellement à la localisation d'un électron sur chacun des deux hémisphères (états « neutres ») qui, nous l'avons vu, ne sont pas couplés entre eux : le système est paramagnétique. Ces états ne possèdent qu'un très faible moment dipolaire électrique et n'interagissent donc que très peu avec le champ électrique, d'où la courbe en-dessous de 6,5V/nm dont la pente n'est que faiblement négative.

Les états « ioniques » (deux électrons dans le même hémisphère) possèdent par contre un fort moment dipolaire, ils interagissent donc fortement avec le champ extérieur, d'où les courbes de forte pente. De plus, les deux électrons sont délocalisés sur une même zone, permettant aux mécanismes antiferromagnétiques de se mettre en action. L'état « ionique » le plus stable est donc un singulet bien séparé du premier état triplet « ionique ».

Aux alentours de 6,5V/nm, les états « neutres » et « ioniques » se croisent (croisement évité entre singulets) et l'on passe d'une dégénérescence singulet-triplet les plus bas à un très fort couplage antiferromagnétique.

L'importance de ces résultats a motivé une confirmation de nos conclusions à partir de calculs DFT sous champ électrique dans lesquels l'ensemble de la molécule est étudié explicitement. Ainsi, les approximations faites dans le hamiltonien modèle peuvent être dépassées par la prise en compte des effets d'écrantage (qu'on peut attendre importants de la part des ions *oxo*) qui modifient la valeur de  $V$  et peuvent atténuer la valeur du champ électrique ressenti à l'intérieur du POM.

Ces calculs corroborent les résultats précédents, la transition reste très abrupte mais, comme on pouvait s'y attendre, elle se produit pour une valeur nettement plus grande, de l'ordre de 11,5V/nm. Une estimation des effets d'écrantage dus aux *oxo* montrent que le champ électrique effectif ressenti par les deux électrons est de 5,9V/nm quand le champ extérieur est de 11,5V/nm, en très bon accord avec les résultats issus du hamiltonien modèle. On peut donc en conclure que les écarts entre les résultats tiennent essentiellement à la prise en compte de ces effets d'écrantage.

### 2.5.3 Confirmation expérimentale ? Amélioration du composé ?

S'il est permis de rêver d'une consécration de ces prédictions par une confirmation expérimentale, il convient de garder à l'esprit les difficultés de mise en pratique, deux me semblant particulièrement coriaces. Tout d'abord la forte valeur du champ électrique nécessaire à la transition qui, si elle n'est pas complètement déraisonnable, est probablement au-delà du réalisable. L'autre difficulté provient de l'isolement d'une molécule unique et de sa jonction à des électrodes dont on peut se demander si elles ne perturberont pas la molécule au point d'altérer ses propriétés. La dernière partie de ce travail sur le  $V_{14}$  a donc consisté à proposer des réponses à ces questions.

Si le champ électrique nécessaire à la transition est si grand c'est que les deux électrons cherchent à rester chacun sur un sommet du  $V_{14}$  de façon à minimiser la répulsion électrostatique et leur énergie orbitale. Il conviendrait donc de défavoriser ces situations pour diminuer le champ à appliquer. C'est chose très facile à faire dans le hamiltonien modèle : j'ai fait varier continument l'énergie orbitale des deux sites polaires  $V_4$  du POM et regardé pour quelle valeur se produit la transition. Les résultats sont reportés sur la figure 2.5.3.

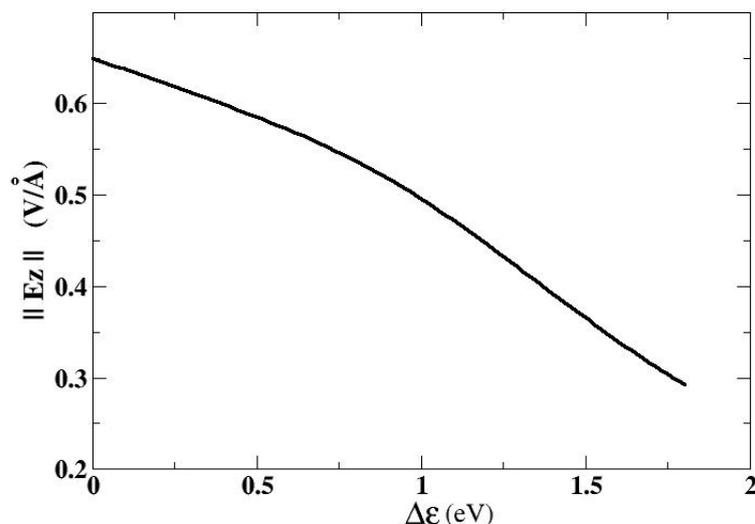


FIGURE 2.5.3 – Évolution de l'intensité du champ nécessaire à la transition en fonction de l'énergie orbitale des sites apicaux.

La différence d'énergie orbitale entre V et Mo est de l'ordre de 1,5eV (section 2.4.4), celle entre Mo et W de 2-3eV (tableau 2.3). Les calculs de hamiltonien modèle prédisent donc que si les V polaires étaient substitués par des Mo, le champ électrique nécessaire à la transition serait de l'ordre de 3,5V/nm, une valeur qu'il faudrait doubler si l'on voulait tenir compte des effets d'écrantage. Si la substitution se faisait par des W, on pourrait s'attendre à ce que le champ nécessaire soit encore plus petit.

Une modification sans doute plus pertinente serait de ne substituer qu'un seul des deux V apicaux par un Mo ou W. Dans le cas où le potentiel électrique négatif serait appliqué du côté substitué, on peut s'attendre à ce que i) la transition se fasse pour un champ plus faible que pour la molécule di-substituée et ii) si le sens du champ est inversé, la transition soit nettement plus difficile. Des calculs de hamiltonien modèle pourraient permettre de confirmer cette intuition.

L'autre aspect que nous avons étudié concerne le contact de la molécule avec des électrodes. Nous avons effectué des calculs DFT dans lesquels un grand nombre d'atomes d'Au ont été traités explicitement pour modéliser ces électrodes. Le problème auquel nous avons été confronté est que les électrons cherchent à fuir le POM. Il est en effet très chargé (8-) et dans le cristal ce sont les contre-cations qui stabilisent cette charge. Une fois isolé le POM devient donc très réducteur.

Une possibilité serait de diminuer sa charge négative. La substitution de  $V^V$  par des  $Mo^{VI}$  ou  $W^{VI}$  irait dans ce sens mais il convient de s'assurer que cette modification n'affecte pas la transition électro-induite. Les quatre V3 équatoriaux jouent, nous l'avons vu, le rôle de barrière entre les deux hémisphères, rôle qui serait encore renforcé s'ils étaient substitués par des Mo ou W. La substitution d'un (ou des deux) site(s) polaire(s) devrait de plus favoriser la transition pour un champ plus faible. On peut donc espérer que les  $[V_8Mo_6]^{2-}$  ou  $[V_9Mo_5]^{3-}$  ainsi formés aient les bonnes caractéristiques pour maintenir la transition quand la molécule est prise entre deux électrodes.

Face à l'extrême diversité de structure des POM connus, je ne pense pas que les molécules

que je propose soient complètement irréalistes même si la proposition des voies de synthèse pour y arriver est très loin de mes compétences.

### 2.5.4 Application

La manipulation du couplage magnétique entre spins intéresse particulièrement les chercheurs en spintronique. En effet, considérons un système de deux spins  $S=1/2$  sans couplage et imaginons qu'on sache le préparer avec un spin  $\beta$  à gauche et un spin  $\alpha$  à droite. Il a été montré que si l'on sait induire un couplage magnétique  $J$  entre ces spins, on obtient un maximum de probabilité d'échange des spins pour un temps  $\tau \propto \frac{1}{J}$ , au bout de  $2\tau$  le système à un maximum de probabilité d'être dans l'état initial, à  $3\tau$  que les spins aient été échangés...[94] Donc, plus grand est  $J$ , plus rapide est l'échange de spin et moins les effets de décohérence pourraient avoir le temps de perturber le système. La transition induite par application d'un champ électrique que nous avons mise en évidence serait parfaite pour cette application.

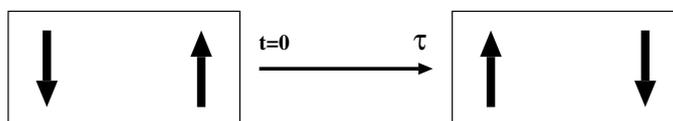


FIGURE 2.5.4 – Échange de spin par application d'un couplage entre eux.

## 2.6 Ma contribution

J'ai effectué l'ensemble des calculs WFT, de hamiltonien modèle et les extractions de hamiltonien effectif sur le  $\text{Mo}_8\text{V}_4$ , en collaboration avec Nadia Ben Amor sur la partie *ab initio* pour les  $\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x$  et avec Yoan Masaro que j'ai encadré en stage pour le  $\text{V}_{14}$  (sections 2.2, 2.3, 2.4.4 et 2.5). Concernant le  $\text{W}_{12}$  (section 2.4.1), c'est moi qui ai fait les calculs WFT et les extractions de paramètres mais pas les calculs de hamiltonien modèle. Pour le  $\text{W}_{10}$  (section 2.4.2), j'ai fait les calculs WFT et les extractions avec A. Gaita-Ariño que j'ai formé à ces méthodes. Dans le cas du  $\text{V}_{18}$  (section 2.4.3), ma participation a été moindre, les calculs WFT ayant été effectués principalement par C.J. Calzado.

## Publications

Mon travail sur les POM a donné lieu aux 9 articles publiés et 1 article en cours de rédaction énumérés ci-dessous :

**N. Suaud**, A. Gaita-Ariño, J. M. Clemente-Juan, J. Marín-Sánchez, E. Coronado, *Electron delocalization in mixed-valence Keggin polyoxometalates. Ab initio calculation of the local effective transfer integrals and its consequences on the spin coupling.*, **J. Am. Chem. Soc.**, 15134, 124 (2002).

**N. Suaud**, A. Gaita-Ariño, J. M. Clemente-Juan, J. Marín-Sánchez, E. Coronado, *Ab initio calculations of the transfer parameters and coulombic repulsion and estimation of their effects*

on the electron delocalization and magnetic coupling in mixed-valence Keggin polyoxotungstates, **Polyhedron**, 2331, 22 (2003).

N. Suaud, A. Gaita-Ariño, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, *Electron Delocalization and Electrostatic Repulsion at the Origin of the Strong Spin Coupling in Mixed-Valence Keggin Polyoxometalates. Ab initio Calculations of the One and Two Electron Processes*, **Chem. Euro. J.**, 4041, 10 (2004).

J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, N. Suaud, *Mixed-Valence Polyoxometalates : Spin Coupling and Electron Distribution in the Decawolframate Anion Reduced by Two Electrons*, **J. Phys. Chem. A**, 9969, 111 (2007)

C. J. Calzado, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, N. Suaud, *Role of electron transfer and magnetic exchange interactions in the magnetic properties of mixed-valence polyoxovanadate complexes*, **Inorg. Chem.**, 5889, 47 (2008)

N. Suaud, Y. Masaro, E. Coronado, J. M. Clemente-Juan, N. Guihéry, *Origin of the paramagnetic properties of a two-electron reduced  $V_{14}$  polyoxometalate : wave function theory and model hamiltonian calculations*, **Eur. J. Inorg. Chem.**, 5109, (2009)

S. Cardona-Serra, J.M. Clemente-Juan, A. Gaita-Ariño, N. Suaud, O. Svoboda, E. Coronado, *Electric field control of the spin state in the mixed-valence polyoxometalate  $[GeV_{14}O_{40}]^{8-}$* , **Chem. Commun.**, 9621, 49 (2013)

S. Cardona-Serra, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, N. Suaud, O. Svoboda, R. Bastardis, N. Guihéry, J.J. Palacios, *Electrically switchable magnetic molecules : Inducing a magnetic coupling by means of an external electric field in a mixed-valence polyoxovanadate cluster*, **Chem. Euro. J.**, 763, 21 (2015) (*Very Important Paper*)

N. Suaud, N. Ben Amor, N. Bandeira, X. López, C. de Graaf, J. Poblet, *Accuracy of Embedded Fragment Calculation for evaluating Electron Interactions in Mixed Valence Magnetic Systems : Study of 2e-reduced Lindqvist Polyoxometalates*, **J. Comput. Theo. Chem.**, 550, 11 (2015).

E. Cadot, P. Mialane, E. Rivière, I.M. Mbomékallé, N. Suaud, *en cours d'écriture*.

# Chapitre 3

## Composés à transition de spin

Les composés à transition de spin, pour la plupart des complexes de métaux de transition, sont des systèmes qui peuvent exister dans des états de spin différents.[95, 96, 97, 98, 99, 100, 101] Cette bistabilité et la possibilité de stockage d'information qu'elle peut laisser espérer intéressent une vaste communauté de chercheurs.[102]

La transition peut être induite par variation de la température ou de la pression, par application d'un champ magnétique, etc. Dans le cas où c'est un rayonnement électromagnétique qui permet cette transition, on parle de composé à effet Light Induced Excited Spin State Trapping (LIESST), sujet abordé dans la partie 3.2. Elle s'accompagne d'une modification des propriétés magnétiques du système mais aussi d'un changement de ses propriétés diélectriques et de sa couleur.[103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112] La différence d'occupation des orbitales liantes, non-liantes et anti-liantes entre le métal et les ligands induit d'importantes modifications structurales et donc des changements de volume du système : celui-ci étant plus grand pour l'état haut spin (**HS**) que bas spin (**BS**), l'application d'une pression permet la transition HS→BS. De plus, la modification de l'écart énergétique entre orbitales d qui en résulte explique les changements de couleur.

La transition thermique à  $T_{1/2}$  (figure 3.0.1) entre un état BS en-dessous de  $T_{1/2}$  un état HS au-dessus est due au terme entropique  $-T\Delta S$  de l'enthalpie libre qui est plus grand dans l'état HS que dans l'état BS pour deux raisons : la dégénérescence de l'état HS est plus grande (nombre de composantes  $M_s$ ) ; les états vibrationnels sont plus proches dans l'état HS que BS (et donc un plus grand nombre d'entre eux peuvent être peuplés pour un température donnée) car la surface d'énergie potentielle (**PES**) de l'état HS est plus plate du fait de l'occupation d'OM anti-liantes métal-ligand.

Une boucle d'hystérèse, due à des effets collectifs, est souvent observée : quand la température augmente, la transition BS→HS se fait à une température  $T_{+1/2}$  supérieure à la température  $T_{-1/2}$  pour laquelle la transition HS→BS est observée quand la température diminue.

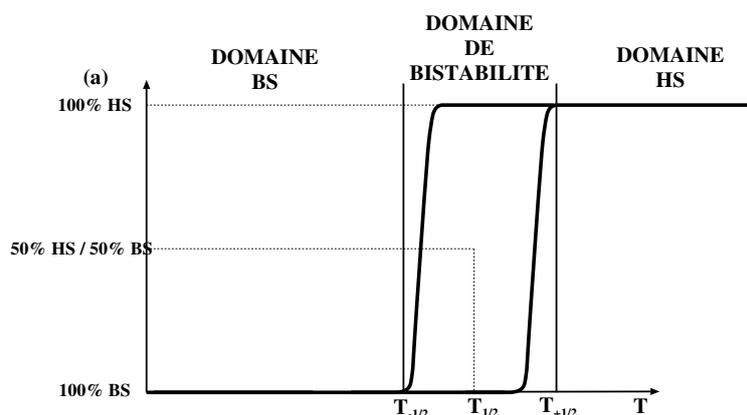


FIGURE 3.0.1 – Schéma de la transition de spin induite thermiquement.

Les difficultés pour comprendre l'origine de ces propriétés tiennent à la très grande diversité

des systèmes à transition de spin, à l'importance de la structure de la sphère de coordination des centres dont le spin varie (et ses déformations) et au rôle des effets collectifs. La chimie théorique tient une place importante au sein des recherches dédiées à ces systèmes mais fait face à de terribles difficultés : l'importance des effets de corrélation électronique et les faibles écarts énergétiques à calculer imposent d'utiliser des méthodes précises alors que la taille des molécules et la nécessité de considérer les effets collectifs demandent de considérer un grand nombre d'atomes. De plus, le suivi des déformations structurales accompagnant la transition requière de très nombreux calculs. Le chimiste théoricien est donc contraint à la modestie. Mes travaux ont ainsi privilégié trois axes de recherches :

- étude du rôle des lacunes et des contre-ions sur la transition photo-induite du  $\text{RbCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , un analogue du bleu de Prusse ;
- proposition de mécanismes amenant un complexe du  $\text{Fe}(\text{II})$  à passer d'un état  $S=0$  à un état  $S=2$  après photo-excitation ;
- identification des paramètres structuraux de la sphère de coordination du métal permettant d'expliquer la relation observée expérimentalement entre la température  $T$  (LIESST) (voir section 3.2) et  $T_{1/2}$ .

Le premier travail a été l'objet du stage de Master 2 de Tim Krah, les deux suivants ont été menés durant la thèse de Corentin Boilleau.

### 3.1 Analogue du bleu de Prusse

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'importance de la position des contre-ions et à l'effet des lacunes sur les propriétés photo-magnétiques du  $\text{RbCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . En effet, il a été montré que la transition photo-induite de ce composé depuis son état fondamental non-magnétique vers un état méta-stable magnétique est très dépendante de l'existence de lacunes de  $\{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\}$  remplies d'eau. Sans lacune, la photo-transition s'affaiblit voire disparaît. Ce processus peut être formellement décomposé en deux étapes intimement liées : transfert d'un électron entre le Fe et le Co et transition  $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$  du Co.[113, 114, 115, 116, 117]

La compréhension du phénomène devrait considérer un dimère bi-métallique contenant un Co, un Fe et les ligands auxquels ils sont liés. Une telle étude par une méthode CASPT2 est malheureusement bien au-delà des possibilités actuelles. Nous nous sommes donc cantonnés à l'étude de l'influence des lacunes et contre-ions sur la transition  $\text{BS} \rightarrow \text{HS}$  de l'ion  $\text{Co}(\text{III/II})$ .

Nous avons pour cela considéré un fragment  $\text{Co}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)^{2-/3-}$  dans lequel une molécule d'eau a remplacé un ligand  $\text{NC}^-$ , pris dans un bain de charges et de TIPs qui reproduit les principaux effets du reste du cristal sur le fragment.

L'occupation d'un quart des sites tétraédriques par les ions  $\text{Rb}^+$  semble aléatoire, nous avons donc considéré plusieurs types de bain :

- une charge de +0,25 pour chacun des huit sites entourant le Co pour représenter les effets moyens ;
- trois bains dans lesquels quatre des huit sites sont occupés par les charges +0,5 ;
- quatre bains dans lesquels seuls deux sites sont occupés par une charge +1.

L'influence de la lacune sur la structure a été étudiée en modifiant la position du Co et du ligand  $\text{OH}_2$  selon l'axe entre ces deux entités (voir figure 3.1.1). Ceci a été fait pour le  $\text{Co}^{3+}$

dans ses états HS ( $S=2$ ) et BS ( $S=0$ ) pour l'ensemble des huit bains définis ci-dessus. La même étude a été effectuée pour le  $\text{Co}^{2+}$  HS ( $S=3/2$ ) ou BS ( $S=1/2$ ).

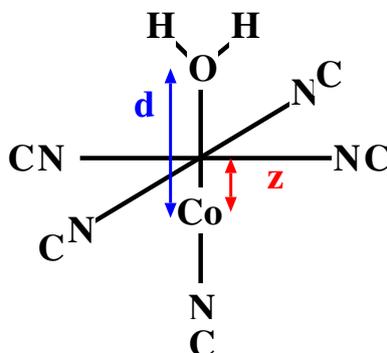


FIGURE 3.1.1 – Structure du fragment  $\text{Co}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)^{2-/3-}$ .  $d$  est la distance Co-O et  $z$  l'écart de Co à la position centrale qu'il occupe dans  $\text{Co}(\text{NC})_6$ .

Nous avons effectué des calculs CAS(10/12)PT2 où l'espace actif contient les électrons 3d du métal et ceux des orbitales  $\sigma$  liantes entre le métal et les ligands, les OM correspondantes et cinq orbitales d'.

Le principal résultat que nous avons obtenu est que quelle que soit la répartition des contre-ions, le  $\text{Co}^{3+}$  s'écarte de la position centrale en fuyant la lacune *i.e.*, la distance du Co avec  $\text{OH}_2$  est plus grande qu'avec les ligands  $\text{CN}^-$ . Ceci s'interprète facilement en terme électrostatique, le  $\text{Co}^{3+}$  étant chargé positivement, le CN négativement et  $\text{H}_2\text{O}$  étant neutre. Dans tous les cas, l'état BS reste plus stable que l'état HS de 0,35eV à 0,65eV. Le passage de l'état BS à l'état HS montre que c'est essentiellement la distance  $\text{Co}^{3+}\text{-O}$  qui est affectée. Concernant le  $\text{Co}^{2+}$ , nos calculs montrent que l'état HS est plus stable de 0,45eV que l'état BS et que  $z \simeq 0$  quel que soit l'état (voir figure 3.1.1 pour la définition de  $z$ ).

Ces modifications structurales sont d'une grande importance. En effet, quand le Co est au centre du complexe ( $z=0$ ), son orbitale  $d_{z^2}$  (si  $z$  est l'axe Co-O) est orthogonale à l'orbitale  $d_{xz}$  ( $x$  étant l'axe Fe-Co) du Fe voisin, interdisant le transfert d'un électron du fer vers le cobalt. La brisure de symétrie induite par la lacune lève cette orthogonalité permettant ainsi le transfert électronique (par le truchement des OM  $\pi^*$  des ligands  $\text{CN}^-$  pontants). Après cette transition, le Co devenu  $\text{Co}^{2+}$  prend place au centre de ses ligands, l'orbitale ayant reçu l'électron devient orthogonale à celle du fer ayant cédé l'électron, empêchant ainsi le retour de l'électron.

De plus, l'élargissement de la sphère de coordination du Co résultant de son passage  $\text{Co}^{3+}$ (BS) à  $\text{Co}^{2+}$ (HS) porte essentiellement sur la distance Co-O, évitant au cristal de se fracturer.

Je vous renvoie pour plus de détails à la thèse de Tim Krah

[https://publication-theses.unistra.fr/public/theses\\_doctorat/2014/Krah\\_Tim\\_2014\\_ED222.pdf](https://publication-theses.unistra.fr/public/theses_doctorat/2014/Krah_Tim_2014_ED222.pdf)

et à l'article que nous avons publié et qui est reproduit ci-après.

## Vacancy-Induced Deformation in a CoFe Prussian Blue Analogue – A Theoretical Investigation

Tim Kraih,<sup>\*[a]</sup> Nicolas Suard,<sup>[b]</sup> Alexandre Zanchet,<sup>[c]</sup> Vincent Robert,<sup>[a]</sup> and Nadia Ben Amor<sup>\*[d]</sup>

Keywords: Ab initio calculations / Photomagnetism / Spin crossover / Cobalt / Iron / Prussian blue

The impact of the number and positions of Rb ions in the  $\text{RbCo}^{\text{II}}\text{Fe}(\text{CN})_6$  Prussian blue analogue is analyzed by means of complete active space self-consistent field (CASSCF) and subsequent second-order perturbation theory (CASPT2) calculations performed upon embedded cluster models. It is shown that the geometries and corresponding electronic structures of the monomeric  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NC})_6(\text{OH}_2)]^{2-}$  and  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)]^{3-}$  units are differently affected when the apical cyanide ligand is substituted by a water molecule. The

$\text{Co}^{\text{II}}$  ion moves away from the equatorial plane by ca. 0.13 Å, whereas the  $\text{Co}^{\text{II}}$  is almost not sensitive to the environmental change. Furthermore, we find that this phenomenon is rather independent of the positions and numbers of the nearest-neighbour alkali ions. The Co ion displacement directly controls the overlap between the bridging cyanide and metal ion orbitals, a scenario which might be favorable to trigger electron transfer in the photomagnetic dimeric CoFe units of the CoFe Prussian blue analogues.

### Introduction

In the search for bistable systems with information storage potential, much effort has been devoted to the synthesis and rationalization of molecular and extended materials. Spin-crossover compounds involving 3d transition metal complexes and more recently supramolecular organic-based spin assemblies have emerged as promising candidates.<sup>[1,2]</sup> The possibility to simultaneously trigger electron transfer and spin change has also been considered with the emerging class of valence tautomerism compounds.<sup>[3,4]</sup> Both the metal center and its noninocent coordination sphere are involved in the growth of intriguing electronic properties. Porphyrin-based metal complexes as well as  $\text{Fe}^{\text{II}}$  spin-crossover compounds are prime examples in which intramolecular electron redistribution<sup>[5–7]</sup> and spin change are intimately coupled to give rise to phenomena such as hysterisis behavior and molecular switches.

Recently, Prussian blue analogues (PBAs) have been extensively studied with the perspective to elaborate information storage nanodevices that operate at room tempera-

- [a] Laboratoire de Chimie Quantique, Institut de Chimie UMR 7177, Université de Strasbourg, 1 Rue Basse Pascal, 67000 Strasbourg, France  
E-mail: tim.kraih@eu.unistra.fr  
[b] Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, Université de Toulouse, UPS, IRSAAC, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France  
[c] Instituto de Física Fundamental, CSIC, Serrano 123, 28002 Madrid, Spain  
[d] IRSAAC, Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, CNRS, UPS, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France  
E-mail: benamor@irsamc.uns-tlse.fr

ture. In this respect, the CoFe series has received much attention because the Co ions of the bimetallic pairs are likely to undergo a low-spin (LS,  $S = 0$ ) to high-spin (HS,  $S = 3/2$ ) change accompanying the  $\text{Co}(\text{II})\text{LS} \rightarrow \text{Fe}(\text{II})\text{LS} \rightarrow \text{Co}(\text{I})\text{HS} \rightarrow \text{Fe}(\text{I})\text{HS}$  electron transfer. This phenomenon can be mediated by different external stimuli, such as visible light. From the experimental point of view, it was demonstrated that a prerequisite for the photomagnetic effect is the insertion of alkali metal ions in the structure.<sup>[8]</sup> More recently, the analysis of X-ray absorption spectra has led to the conclusion that the amplitude of the Co crystal field parameter might not be sufficient to rationalize the electron-transfer mechanism. These experiments have stressed the prime role played by the bridging cyanide ion CN in the  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-NC-Fe}^{\text{II}}$  bimetallic network. A scenario based upon the competing interactions between this bridging cyanide with the alkali and  $\text{Co}(\text{I})\text{HS}$  ions has been suggested.<sup>[9]</sup> The complexity of PBAs also stems from the insertion of water molecules in the crystal lattice that modulate the  $\text{NC/OH}_2$  ratio in the coordination sphere of the Co ions. Owing to the charge difference between the starting  $[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  and  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  monomers, the generated lattice exhibits vacancies in the  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  entities that are filled with water molecules bound to the cobalt cations. Even though their role was originally emphasized, the issue remains controversial considering recent periodic DFT calculations.<sup>[10]</sup>

During the formation of the CoFe PBA and the subsequent photoinduced phenomenon, the coordination sphere of the Co cations is deeply modified. In contrast, it has been experimentally shown that the  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  unit undergoes

minimal structural changes.<sup>[11]</sup> Thus, one can anticipate that the properties of CoFe PBAs can be mostly attributed to structural changes in the vicinity of the Co ions immersed in the crystal matrix.

The interplay between short- and long-range interactions deserves particular attention when one aims at unraveling the microscopic origin of the charge-transfer phenomenon in this kind of material. In light of these recent interpretations, we felt that a theoretical inspection of the impact of the environment of the Co ion would be helpful. Thus, ab initio calculations (complete active space self-consistent field, CASSCF, and subsequent second-order perturbation treatment, CASPT2) were performed to clarify the role of alkali ions (their number and positions) in the local deformation of a  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$  cluster model (Figure 1). Our motivation is to look into the energetics and structural impact of the environment dictated by the presence of water molecules and alkali ions. We would like to analyze the interplay between the deformation of the coordination sphere and the Fe-to-Co charge transfer that occurs in the photomagnetic process.

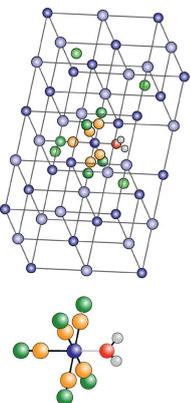


Figure 1. Left: the elementary lattice of the CoFe PBA. Co (blue), N (orange), C (dark green), Fe (grey), O (red), H (white), alkali counterions (light green), CN bridges (grey lines). Only selected counterions are shown for the sake of clarity. Right: In the presence of a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  vacancy, a local  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$  species is generated.

### Theoretical Details

Our strategy is to focus the computational efforts on the minimal CoFe PBA cluster, which is the most flexible and sensitive to light irradiation, without eliminating the environmental effects that arise from the intrinsic 3D nature of the material. Thus, ab initio CASSCF/CASPT2<sup>[12,13]</sup> calculations were performed on a  $\text{Co}^{\text{II}}$  ( $d^6$ ) cluster model  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$  adapted from the crystal structure and immersed in a bath that accounts for the main effects of the surrounding ions. All our calculations were carried out with the 7.2 release of the MOLCAS package<sup>[14]</sup> with the recently developed atomic natural orbital ANO-RCC basis sets.<sup>[15,16]</sup> These basis sets provide an improved description of the correlation of the semicore electrons. A comparison of several different contractions was carried out and led to the conclusion that a combination of  $6s3p2d1f$  g,  $4s3p2d$  and  $3s2p1d$  upon the Co atom, second row elements (C, N, and O), and the H atoms, respectively, is a very satisfactory

compromise between accuracy and calculation efforts, in agreement with previous works.<sup>[17,18]</sup> To avoid intruder states, all CASPT2 calculations were performed with a level shift of 0.50 a.u. (atomic units)<sup>[19,20]</sup> Scalar relativistic effects were included by using a Douglas-Kroll Hamiltonian.<sup>[21,22]</sup> As previously reported,<sup>[17,23]</sup> a 10 electron/12 orbital active space is required for the electronic description of a  $d^6$  ion in a CASPT2 approach (see Figure 2). Starting from the valence-based active space (6 electrons/5  $d$ -type MOs for  $\text{Co}^{\text{II}}$ ), a second set of  $d$ -type metal-centered virtual orbitals with an extra radial node (i.e.,  $3d'$ ) is traditionally included in the active space to account for the so-called “double-shell effect”.<sup>[24–27]</sup> The importance of this second  $d$  shell has been much debated previously in the context of spin-crossover compounds.<sup>[17,28–30]</sup> An active space without these  $3d'$  orbitals underestimates the importance of dynamical correlation effects associated with covalent metal-ligand interactions.<sup>[31]</sup> These  $\sigma$ -type ligand orbitals are correlated with the antibonding (e.g.,  $O_h$  or  $D_{4h}$ ) cobalt  $3d$  orbitals that are essentially empty in a LS ( $S = 0$ ) configuration but become occupied in the HS ( $S = 2$ ) one.

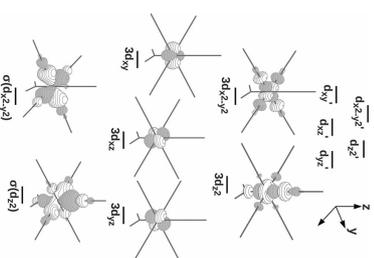


Figure 2. CASPT2 active space and selected active orbitals for the CASSCF and subsequent CASPT2 calculations on the  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$  cluster.  $3d$ - and  $\sigma$ -character orbitals are sketched for clarity.

### Impact of Short- and Long-Range Crystal Environment Modifications

To properly characterize the electronic structure of the  $[\text{Co}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$  cluster, the possible structural changes and the impact of the environment must be taken into account. The strategy we used is summarized in Figure 3. Starting from a perfect  $[\text{Co}(\text{NC})_6]^{3-}$  structure, one of the NC ligands was replaced by a water molecule, and the Co–N and Co–O bonds were fixed to the commonly reported experimental value 1.91 Å (Figure 3, Step 1).<sup>[32]</sup>

## 3.2 Composés à effet LIESST

Les composés à effet LIESST (*Light Induced Excited Spin State Trapping*) présentent une transition thermique autour de  $T_{1/2}$  comme tous les composés à transition de spin mais ils s'en distinguent par l'existence d'une transition photo-induite depuis l'état BS fondamental vers un état métastable HS en-dessous d'une température appelée  $T(\text{LIESST})$ ; [118, 119] cette transition se fait en général pour une lumière verte. [120, 121, 111, 122, 123, 112, 124, 125, 126, 127] Au contraire de  $T_{1/2}$ ,  $T(\text{LIESST})$  n'est pas une température critique (au sens de la thermodynamique) c'est une grandeur cinétique, elle dépend de la vitesse à laquelle on chauffe le composé. La transition inverse peut se faire thermiquement ou par irradiation (dans le rouge), on parle alors de phénomène reverse-LIESST. [128] La figure 3.2.1(a) illustre la situation.

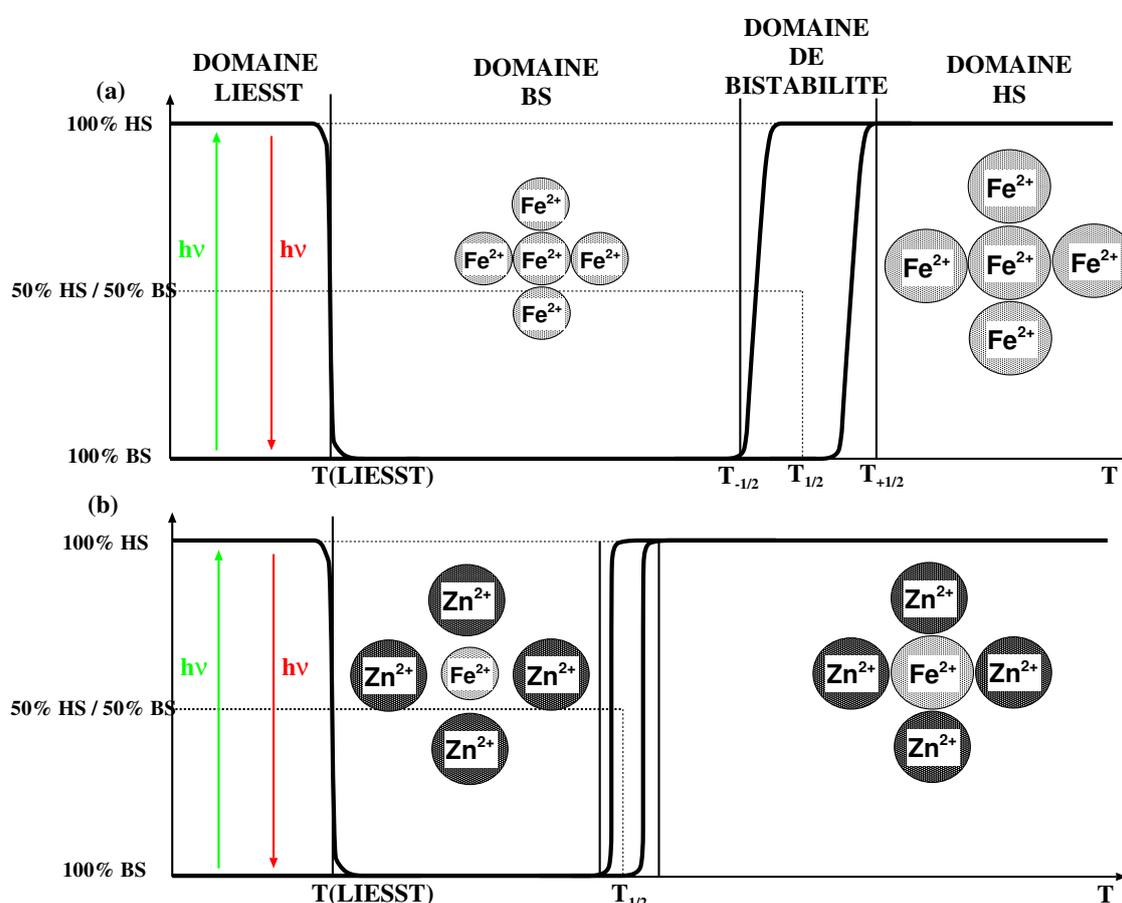


FIGURE 3.2.1 – Schéma de l'évolution avec la température de l'état de spin d'un composé LIESST pour un système non dilué (a) ou dilué (b).

Le mécanisme de transition photo-induite depuis un état singulet vers un état quintuplet est supposé passer par un état singulet photo-excité puis un ou plusieurs états triplets intermédiaires comme représenté sur le diagramme de Jablonski [129] [108, 106, 101, 130, 111, 112] de la figure 3.2.2.

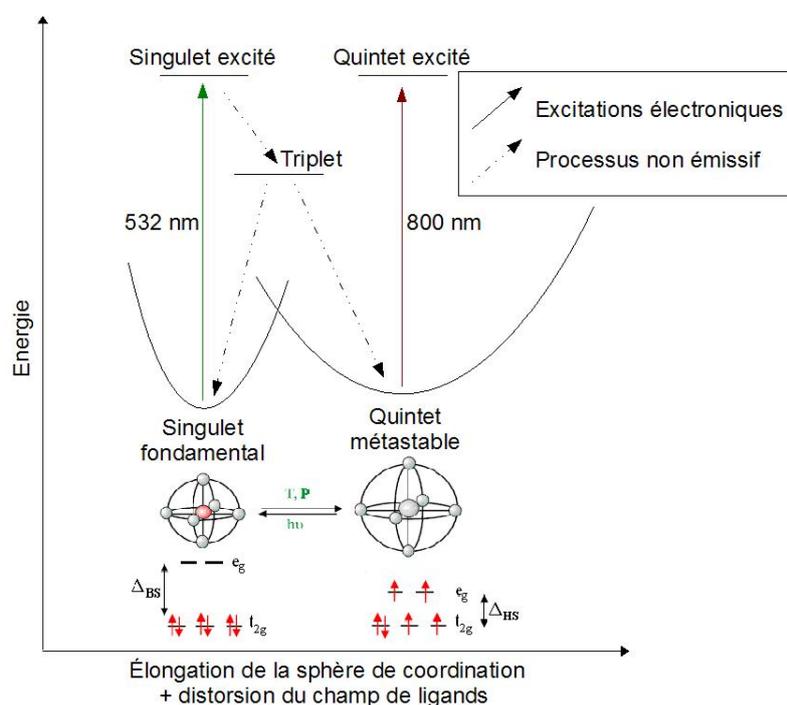


FIGURE 3.2.2 – Diagramme de Jablonski simplifié de la transition LIESST d'un complexe du  $\text{Fe}^{2+}$

Des études portant sur des cristaux dans lesquels une proportion variable d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  a été substituée par des ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  ont apporté des informations cruciales sur le rôle respectif des effets collectifs et des effets purement moléculaires sur les transitions thermiques et photo-induites. Ces ions ont un rayon ionique similaire à celui du  $\text{Fe}^{2+}$  dans son état HS, ils forment des complexes avec les mêmes ligands mais ils ne connaissent pas de transition de spin (le  $\text{Zn}^{2+}$  est toujours BS, les ions  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  sont toujours HS). Ainsi, dans le matériau dilué, quel que soit leur état de spin, les complexes du  $\text{Fe}^{2+}$  sont toujours dans un réseau cristallin dont la structure ressemble à celle du cristal pur dont tous les complexes sont HS. Il a été observé que lorsque la dilution augmente,  $T_{+1/2}$ ,  $T_{-1/2}$  et la différence ( $T_{+1/2} - T_{-1/2}$ ) diminuent alors que la valeur de  $T(\text{LIESST})$  n'est que très peu affectée (voir figure 3.2.1). On peut en conclure que les effets moléculaires locaux (structure de la sphère de coordination du métal, force du champ de ligand) sont cruciaux dans le mécanisme de transition LIESST et que la transition thermique est en plus contrôlée par les effets collectifs.[131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141]

Nos travaux ont porté d'une part sur le mécanisme de la transition LIESST du complexe  $[\text{Fe}(\text{dipyrazolpyridine})_2]^{2+}$  ( $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$ ) et d'autre part sur les paramètres structuraux qui influencent la surface d'énergie potentielle d'un complexe modèle. Tous les détails peuvent être retrouvés dans la thèse de Corentin Boilleau <http://thesesups.ups-tlse.fr/1634/>

### 3.2.1 Étude des mécanismes LIESST dans le $[\text{Fe}(\text{dipyrazolpyridine})_2](\text{BF}_4)_2$

Le  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$  (voir figure 3.2.3) présente un effet LIESST en-dessous de 81K et une transition thermique à 260K dont la boucle d'hystérèse est large de 3K. Les ligands sont quasiment plans et la structure du complexe est proche de posséder les éléments de symétrie du groupe  $D_{2d}$ . [141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149]

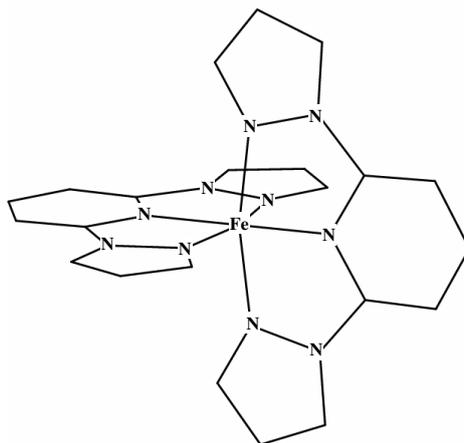
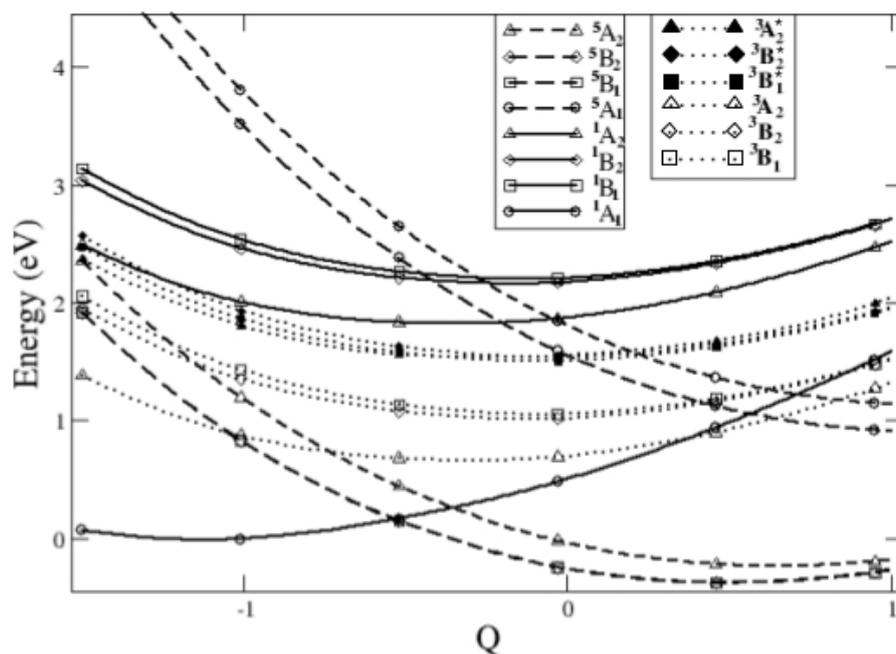


FIGURE 3.2.3 – Représentation schématique du  $[\text{Fe}(\text{dipyrazolpyridine})_2]^{2+}$

La reproduction du mécanisme de transition depuis l'état photo-excité vers l'état métastable quintuplet devrait passer par des calculs de dynamique explorant les 147 degrés de liberté de la surface d'énergie potentielle du complexe. Une telle étude est bien évidemment impossible. Nous avons donc restreint notre travail à l'établissement de la courbe d'énergie potentielle (**PEC**) des états singulets, triplets et quintuplets les plus bas selon une coordonnée  $Q$  correspondant à une déformation continue entre la structure cristallographique de l'état fondamental BS ( $Q=-1$ ) et celle de l'état métastable HS ( $Q=1$ ). Pour cela, nous avons effectué des calculs CAS(6/10)PT2 dont l'espace actif contient les 6 électrons 3d, les OM correspondantes et cinq OM d'. Les pseudo-potentiels de cœur et les bases d'OA suivants ont été utilisés :  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2] 3s 3p 3d$  pour le Fe,  $[1s^2] 2s 3p 1d$  pour C et N et  $1s$  pour H. Les résultats obtenus après correction des erreurs de BSSE sont représentés sur la figure 3.2.4.

On constate que l'état fondamental est l'état HS plus stable d'environ 0,35eV pour  $Q=+1$  que l'état BS pour  $Q=-1$ . Or, pour qu'une transition de spin puisse exister, il faut que l'état BS soit plus stable à  $T=0K$ . Il convient de pointer ici les différentes sources d'erreur de ces calculs. Nous avons constaté, sur un modèle simpliste de complexe de  $\text{Fe}^{2+}$ , que l'utilisation de bases plus riches stabilise de quelques centaines de meV de l'état BS par rapport au HS et que la valeur du « shift IPEA »<sup>1</sup> affecte aussi fortement la position relative des puits, en accord avec les résultats publiés par Képénékian *et al.*[151], qui ont aussi montré l'importance des effets électrostatiques.[152] Pierloot a prouvé, dans les cas de complexes  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  et

1. Le shift IPEA (Ionization Potential Electron Affinity) revient à modifier l'énergie des OM actives dans le calcul des états excités selon qu'un électron leur est arraché ou ajouté.[150]

FIGURE 3.2.4 – PEC du  $[\text{Fe}(\text{dipyrazolpyridine})_2]^{2+}$ 

$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , que l'inclusion dans l'espace actif des orbitales moléculaires  $\sigma$  liante entre le métal et les ligands peut fortement stabiliser le fonds de puits du singulet.[153] L'inclusion dans l'espace actif des orbitales les plus impliquées dans les transferts de charge du métal vers le ligand, excitations dont l'énergie diminue quand la distance métal-ligand augmente, a par contre tendance à stabiliser le fond de puits des états quintuplets.[154]

Des calculs plus poussés sur le complexe réel (effectués plus récemment, quand les capacités de calculs nous l'ont permis) ont confirmé l'importance de l'usage d'un jeu plus étendu d'OA, de l'inclusion des OM  $\sigma$  liantes métal-ligands dans l'espace actif et de la prise en compte des effets électrostatiques dus aux contre-ions  $\text{BF}_4^-$  pour décrire correctement la PEC, mais principalement pour positionner correctement les uns par rapport les spectres obtenus à des géométries différentes.

On peut s'attendre malgré tout à ce que le spectre vertical soit relativement précis. Le bon accord entre la valeur calculée (1,20eV) et la valeur mesurée (1,26eV) de l'énergie d'excitation depuis l'état quintuplet à haute température vient appuyer cette supputation. Ainsi, nous admettons pour la suite que les structures pour lesquelles nous avons identifié des points de croisement entre états sont assez réalistes même s'il convient de rester prudent dans l'analyse des courbures des PEC.

Comme attendu, on constate sur la figure 3.2.4 que la position selon Q du minimum des différents états est essentiellement déterminée par l'occupation des orbitales anti-liantes : le singulet couche fermée  $^1A_1$  a son minimum pour la valeur de Q la plus petite ( $Q \simeq -1,2$ ), et donc pour les plus courtes distance métal-ligands ; les autres singulets et les triplets pour lesquels une orbitale anti-liante est simplement occupée ont un minimum pour une valeur plus grande ( $-0,5 \leq Q \leq 0$ ) ; le minimum de  $^5B_1$ ,  $^5B_2$  et  $^5A_2$  (2 électrons dans des OM anti-liantes) sont obtenus

pour des valeurs de  $Q$  d'environ 0,5 ; enfin, les états  ${}^5A_1$  pour lesquels 3 électrons occupent des OM anti-liantes ont un minimum au-delà de  $Q=1$ .

Les distorsions par rapport à un octaèdre parfait n'affectent que peu les écarts énergétiques entre les états  ${}^5B_1$ ,  ${}^5B_2$  et  ${}^5A_2$  qui seraient dégénérés si le système était octaédrique ( ${}^5T_{2g}$ ). Il en est de même des deux quintuplets  ${}^5A_1$  « provenant » de  ${}^5E_g$  en octaédrique.

Ces distorsions ont par contre des effets très importants sur l'énergie des triplets et des singulets excités : en symétrie octaédrique, les PEC des états  ${}^1T_{1g}$ ,  ${}^1T_{2g}$ ,  ${}^3T_{1g}$  et  ${}^3T_{2g}$  sont parallèles entre elles et ne se coupent donc pas ; par contre, les courbes du système réel montrent un croisement entre l'état  ${}^1A_2$  et les trois triplets « issus » de  ${}^3T_{2g}$ .

Ces observations peuvent être rationalisées en considérant l'orientation des orbitales anti-liantes et leur occupation dans les différents états. Pour les états  $A_1$  et  $A_2$ , elles sont de type  $d_{z^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$ , de type  $d_{x^2}$  et  $d_{y^2-z^2}$  pour les états  $B_1$  et de type  $d_{y^2}$  et  $d_{x^2-z^2}$  pour les états  $B_2$  (voir figure 3.2.5). Ces trois jeux d'orbitales ne sont pas identiques (ils le seraient en symétrie octaédrique) car les orbitales présentent des queues de délocalisation différentes sur les ligands. Leurs énergies sont elles aussi différentes, de même que leurs intégrales  $K$  et  $J$  avec les autres orbitales à caractère essentiellement 3d. Les PEC des états  $A_1$ ,  $A_2$  et  $B_1$  n'ont plus de raison d'être parallèles entre elles. Une analyse détaillée de la structure du complexe et des interactions métal-ligand de type  $\pi$  permettent d'expliquer l'ordre énergétique de ces états.

Trois chemins pour la transition BS $\rightarrow$ HS peuvent être envisagés pour la transition LIESST, ils sont représentés sur la figure 3.2.6. L'étape initiale commune est une transition photo-induite  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ .

Processus de desexcitation non-radiative depuis l'état photo-excité  ${}^1A_2$  :

- processus en quatre étapes (a) : transition singulet-triplet vers l'un des triplets excités  ${}^3B_1$ ,  ${}^3B_2$  ou  ${}^3A_2$  suivie d'une transition vers l'état  ${}^5A_1$  puis vers les états triplets les plus bas ( ${}^3B_1$ ,  ${}^3B_2$  ou  ${}^3A_2$ ) pour enfin atteindre l'un des deux états quintuplets les plus bas ( ${}^5B_1$  ou  ${}^5B_2$ ). Le nombre de croisements entre états de spin différents rend assez peu favorable ce mécanisme ;
- processus en trois étapes (b) :  ${}^1A_2 \rightarrow {}^5A_1 \rightarrow {}^3B_1$ ,  ${}^3B_2$  ou  ${}^3A_2$  les plus bas  $\rightarrow {}^5B_1$  ou  ${}^5B_2$ . La transition  ${}^1A_2 \rightarrow {}^5A_1$  court-circuite le début du chemin précédent au prix d'une transition entre des états dont la valeur du spin diffère de 2 dont le couplage est *a priori* très peu intense ;
- un mécanisme en deux étapes (c) :  ${}^1A_2 \rightarrow {}^5A_2 \rightarrow {}^5B_1$  ou  ${}^5B_2$ . La transition singulet-quintuplet peut ici n'être pas négligeable dans la mesure où elle pourrait être favorisée par la présence de triplets dans la même zone. De plus, cette transition se situe dans la zone Franck-Condon et pourrait se faire rapidement après l'excitation lumineuse.

Il convient de noter que ces transitions depuis l'état photo-excité  ${}^1A_2$  vers un état quintuplet métastable sont en compétition avec un retour vers l'état fondamental  ${}^1A_1$ .

Les deux voies de transition reverse-LIESST représentées sur la figure 3.2.6.d paraissent les plus probables :

- ${}^5A_1 \rightarrow {}^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$  ;
- ${}^5A_1 \rightarrow {}^1A_1$  favorisée par la présence de triplets dans Franck-Condon.

Tous ces mécanismes n'impliquent que des excitations d-d (**MC**, « metal centered »), notamment la transition photo-induite initiale  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$  dont on attend qu'elle ait une intensité faible. Ces résultats sont en contradiction avec ce qui est le plus souvent proposé, à savoir

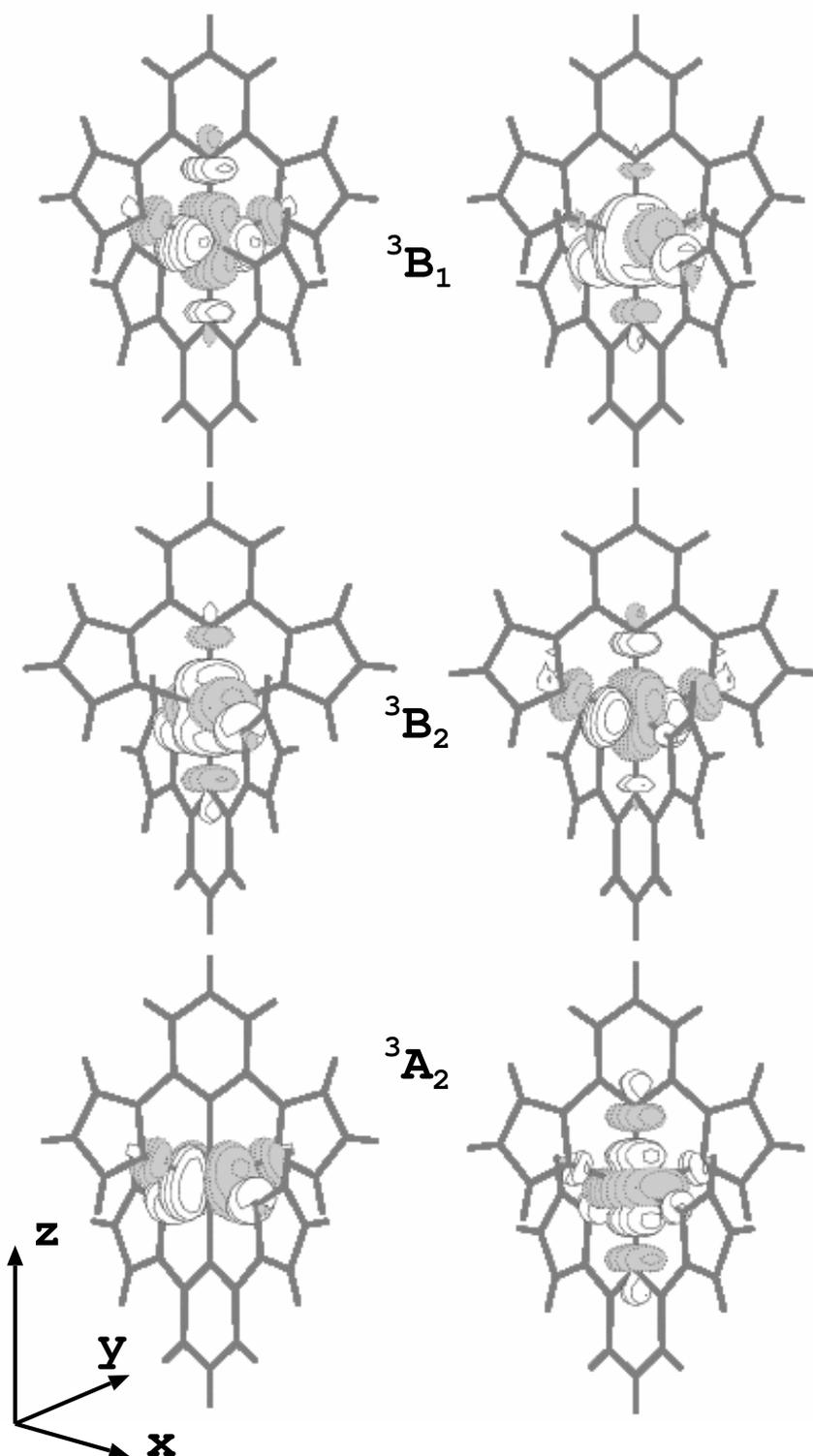


FIGURE 3.2.5 – Représentation des orbitales anti-liantes des états triplets les plus bas.

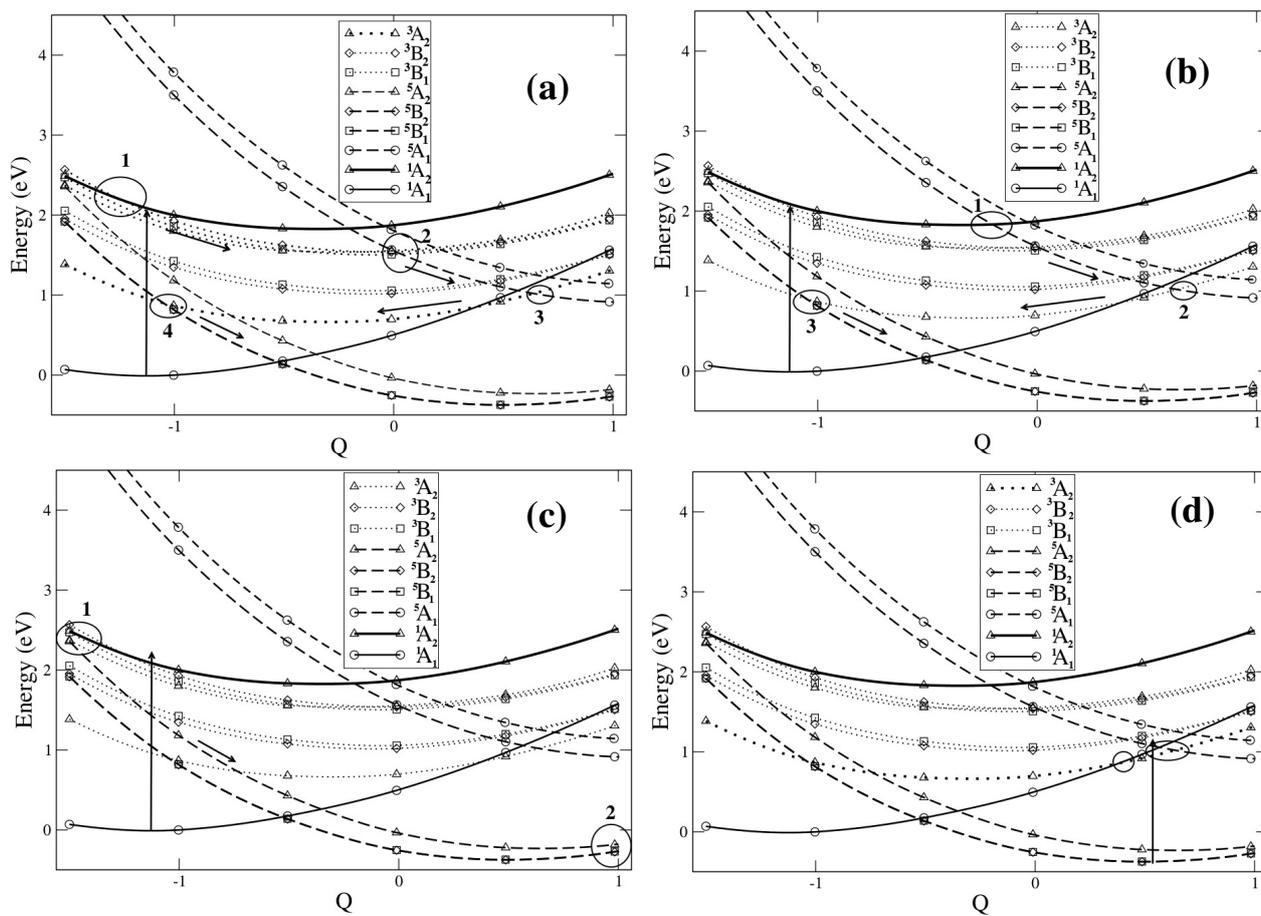


FIGURE 3.2.6 – Proposition de mécanismes de transition LIESST (a, b et c) et reverse-LIESST du  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$  (d).

l'implication d'états à transfert de charge depuis le métal vers les ligands (**MLCT**). Il est donc important d'évaluer de façon très précise le rôle respectif des transitions MC et MLCT dans la transition photo-induite depuis l'état fondamental. C'est ce que j'ai fait (récemment, quand les moyens de calcul me l'ont permis) non seulement pour le  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$  mais encore pour un autre composé LIESST, le  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . [155, 156, 157, 158, 159, 160, 102, 161]

### 3.2.2 Spectre d'absorption et nature des états photo-induits des complexes $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

Les calculs présentés ici sont extrêmement plus coûteux que les précédents. En effet, l'évaluation d'états à transfert de charge impose de considérer comme actives les OM des ligands vers lesquelles sont susceptibles d'être excités les électrons des orbitales 3d du Fe. Il est aussi important d'ajouter les deux OM formant la liaison  $\sigma$  entre les orbitales 3d du métal et les ligands. L'espace actif contient donc 10 électrons et 15 ou 16 OM selon que deux ou trois OM des ligands sont impliquées.

Un grand nombre d'états ont été considérés, dont le choix a été fait sur des critères liés à la nature des états (simple ou double excitation vers des OM d ou  $\pi$  par rapport à l'état fondamental) et à leur énergie. Ainsi 8 quintuplets, 82 triplets et 56 singulets ont été calculés pour le  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$  et 8 quintuplets, 39 triplets et 22 singulets pour le  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

Des bases ANO-RCC 4s3p3d1f pour le Fe, 3s2p1d pour N et C et 2s pour H ont été utilisées. [162, 163, 164] Dans le cas du  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , elles donnent des résultats semblables à ceux obtenus avec 7s6p5d4f3g2h pour le Fe, 4s3p1d pour N et C et 2s pour H.

Les spectres d'absorption ont été déterminés grâce au programme RASSI-SO de la chaîne Molcas80 [165] à partir des énergies CASPT2 et MS-CASPT2. Nous avons utilisé la structure des complexes optimisées en DFT pour un fonctionnelle B3LYP.

#### $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$

Le spectre d'absorption du  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$  est représenté sur la figure 3.2.7. On peut voir que le maximum d'absorption se situe à 407nm quel que soit le niveau de calcul. Par contre, au niveau MS-CASPT2 apparaît un pic d'absorption au-dessus de 550nm, c'est-à-dire pour des photons un peu moins énergétiques que ceux habituellement utilisés pour induire la transition LIESST (532nm).

Au niveau CASPT2, l'état responsable du pic le plus haut correspond à 100% à une excitation de deux électrons d depuis le singulet fondamental. Par contre, au niveau MS-CASPT2, la nature de cet état a complètement changé, il s'agit d'une transition  $d \rightarrow \pi^*$ .

Le pic vers 550nm provient de l'absorption de deux états proches en énergie (551nm et 557 nm) qui présentent des forces d'oscillateur similaires et 10 fois plus faibles que celle du pic principal. Ils correspondent à des transitions à 85%  $d \rightarrow \pi^*$  et 15%  $d \rightarrow d$ . Ce résultat vient confirmer la possibilité de transition LIESST par irradiation à 532nm par le mécanisme proposé section 3.2.1 qui n'implique que des transitions d-d. Mais l'écart entre le maximum de cette transition et la longueur d'onde utilisée, la relative faiblesse de cette transition et la forte composante  $d \rightarrow d$  qui la caractérise ne plaident pas en faveur d'un mécanisme efficace. On peut

cependant remarquer que le temps d'irradiation est souvent long avant que l'état métastable soit significativement peuplé, ce qui tendrait à démontrer que le mécanisme n'est pas efficace.

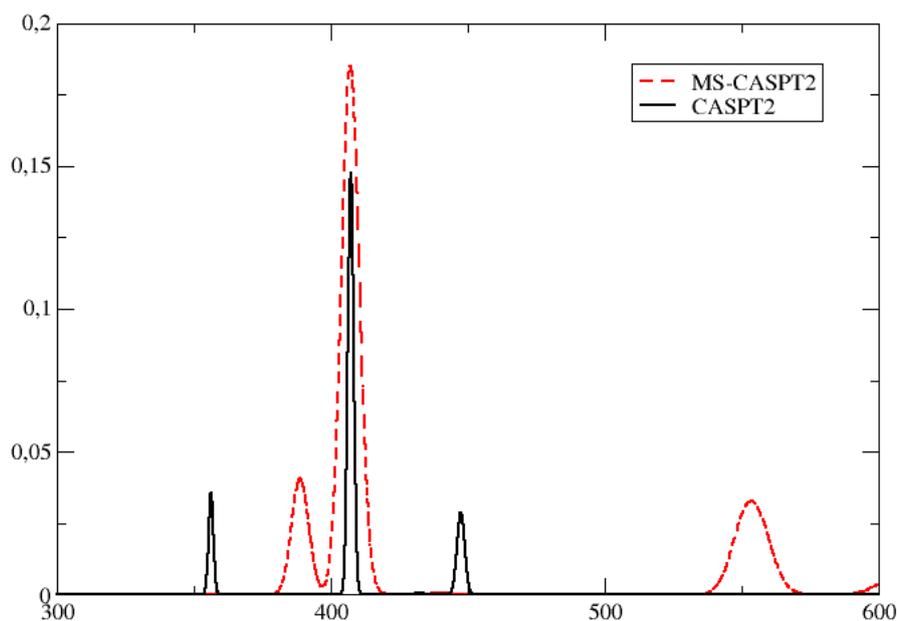
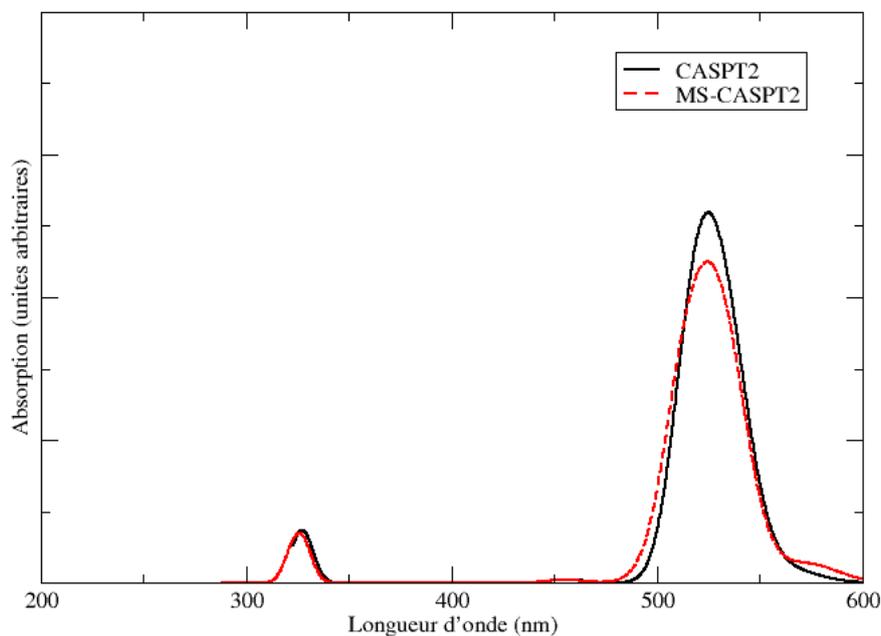


FIGURE 3.2.7 – Spectre d'absorption du  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$  calculé aux niveaux CASPT2 et MS-CASPT2.

### $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Les spectres d'absorption du  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  calculés aux niveaux CASPT2 et MS-CASPT2 sont représentés sur la figure 3.2.8. On y voit un pic dans la zone d'irradiation à 532nm, en complet accord avec la transition LIESST observée. La nature de ces états est donnée dans les tableaux 3.1 et 3.2. On voit que les transitions MLCT sont beaucoup plus intenses que les MC qui s'observent loin de 532nm. Un résultat particulièrement important et qui n'a pas, selon moi, encore été publié, est que les états MLCT qui absorbent vers 532nm présentent une très forte contribution d'états triplet. La transition photo-induite s'accompagne donc d'un « pas » vers l'état quintuplet méta-stable et si une analyse précise des conséquences de cette observation est nécessaire, on peut d'ores et déjà en espérer un chemin LIESST efficace.


 FIGURE 3.2.8 – Spectre d’absorption du  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  calculé aux niveaux CASPT2 et MS-CASPT2.

	MLCT		MLCT	MLCT		MLCT		MC		MC	
$\Delta E(\text{eV})$	2,177	2,199	2,291	<b>2,317</b>	<b>2,325</b>	<b>2,389</b>	<b>2,389</b>	2,709	2,729	3,761	3,761
$\lambda(\text{nm})$	570	564	541	<b>535</b>	<b>533</b>	<b>519</b>	<b>519</b>	458	454	330	330
$f(10^{-4})$	20	20	29	<b>355</b>	<b>356</b>	<b>450</b>	<b>450</b>	6	6	57	57

 TABLE 3.1 – Nature, énergie et force d’oscillateur des principales transitions depuis l’état fondamental obtenues à partir des résultats CASPT2 pour le  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .

$\Delta E(\text{eV})$	2,316	2,322	2,326	2,326	2,337	2,339	2,389	2,389	2,395	2,397	2,422	2,422	3,761	3,763	3,804	3,841
$\lambda(\text{nm})$	535	534	533	533	531	530	519	519	518	517	512	512	330	329	326	323
$f(10^{-4})$	<b>157</b>	86	81	93	<b>159</b>	<b>202</b>	32	25	<b>169</b>	<b>174</b>	<b>169</b>	<b>177</b>	57	55	53	54
%S	66	54	16	15	18	29	14	16	28	25	41	43	99	99	99	99,5
%T	<b>23</b>	26	<b>74</b>	<b>74</b>	<b>74</b>	<b>60</b>	<b>81</b>	<b>79</b>	<b>65</b>	<b>69</b>	<b>58</b>	<b>56</b>				

 TABLE 3.2 – Énergie et force d’oscillateur depuis l’état fondamental singulet du  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  obtenu à l’issue de calculs RASSI-SO avec les énergies et fonctions d’onde issues de calculs MS-CASPT2. Le poids sur des états singulets et triplet de l’état atteint est aussi donné. Le total n’est pas égal à 100% car seules les contributions les plus importantes ont été relevées.

### 3.2.3 Étude de l'influence de la structure sur les surfaces d'énergie potentielle de complexe modèles de Fe(II)

Au-delà de cette étude de la nature de l'état photo-excité et des chemins de desexcitation possibles, nous avons cherché à identifier des caractéristiques des complexes qui influencent la valeur des températures  $T(\text{LIESST})$  et  $T_{1/2}$ . En effet, sur la base des structures expérimentales basse et haute températures de nombreux complexes LIESST, il a été mis en évidence par Létard *et al.* une relation entre  $T(\text{LIESST})$  et les changements de structure entre les phases BS et HS, plus précisément la différence du paramètre  $\Theta = \sum_i^{24} |60^\circ - \varphi_i|$  (les angles  $\varphi_i$  sont représentés sur la figure 3.2.9).[166, 167]

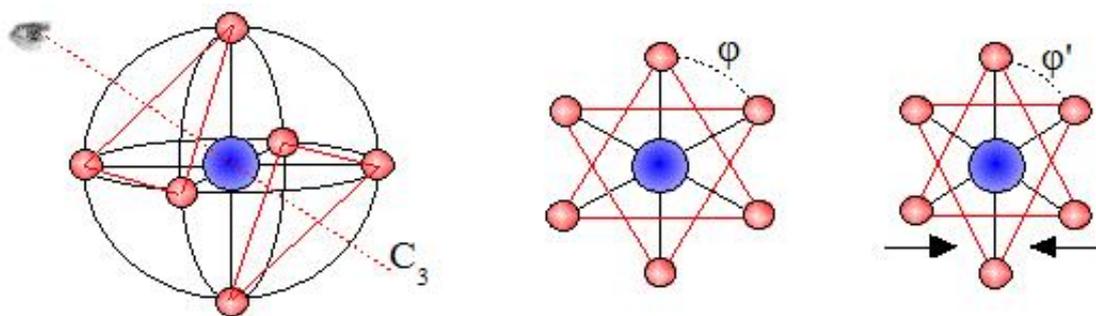


FIGURE 3.2.9 – Définition des angles  $\varphi$ .

La figure 3.2.10 illustre cette relation dans le cas de complexes  $\text{FeL}_2\text{NCS}_2$  où l'on voit clairement que plus les structures HS et BS sont différentes, plus  $T(\text{LIESST})$  est grand.

Une autre relation empirique très intéressante relie  $T(\text{LIESST})$  et  $T_{1/2}$  [169, 170, 118] :

$$T(\text{LIESST}) = -0,3 * T_{1/2} + T_0 \quad (3.2.1)$$

où  $T_0$  est constante pour une série de complexes (classés selon la denticité des ligands impliqués). Elle augmente avec la denticité des ligands : par exemple, le  $T_0$  associé à la série  $\text{FeL}_3$  (où L est bidente) est inférieur à celui de la série  $\text{FeL}'_2$  (où L' est tridente). La figure 3.2.11, tirée de l'article de Létard *et al.* [170], montre comment les valeurs de  $T(\text{LIESST})$  et  $T_{1/2}$  d'un grand nombre de composés respectent cette relation.

La première relation magnéto-structurale que nous avons mise en évidence lie  $T(\text{LIESST})$  à la hauteur de la barrière de potentiel depuis l'état quintuplet  $\Delta E_b$  (voir figures 3.2.12 et 3.2.13).

Nous nous sommes d'autre part intéressés à la relation entre  $T_{1/2}$  et la différence d'énergie entre les fonds de puits  $\Delta E_{HB}$  proposée par Hauser en 1991[171, 171, 171] :

$$T_{1/2} \cdot \Delta S = \Delta E_{HB} \quad (3.2.2)$$

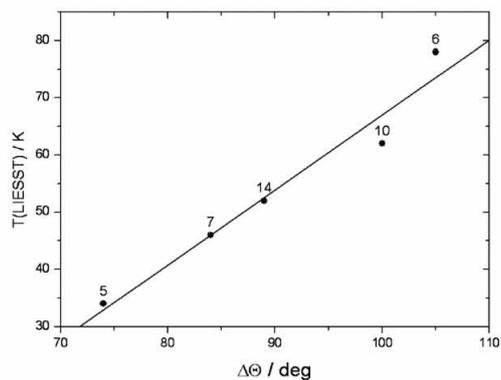


FIGURE 3.2.10 – Température LIESST de composés  $\text{FeL}_2(\text{NCS})_2$  en fonction de  $\Delta\Theta = \Theta_{HS} - \Theta_{BS}$ . Figure tirée de la référence [168] où l'on peut trouver la correspondance entre les numéros et la nature des ligands.

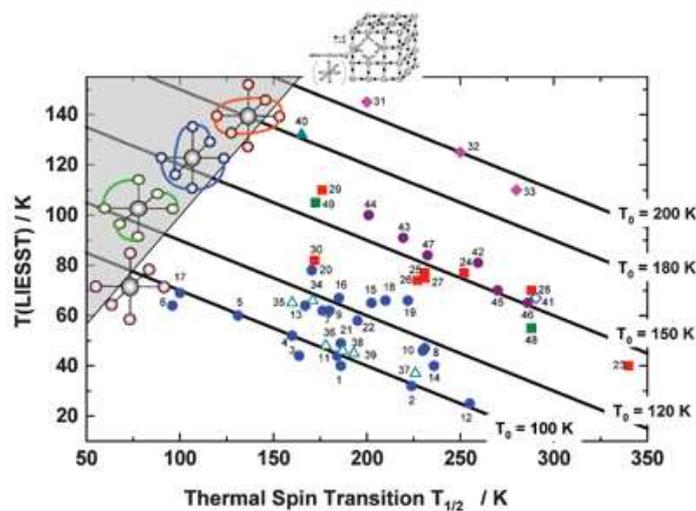


FIGURE 3.2.11 – Relation entre  $T(\text{LIESST})$  et  $T_{1/2}$ , tiré de [170].

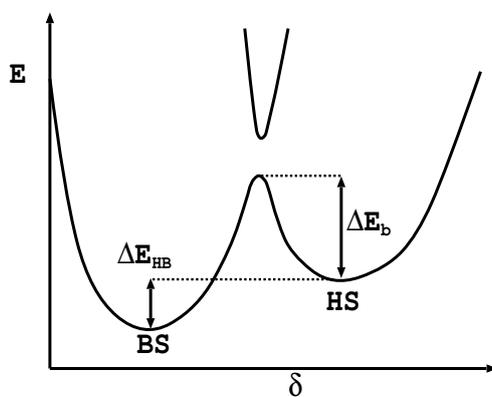


FIGURE 3.2.12 – Définition des énergies  $\Delta E_{HB}$  et  $\Delta E_b$ .

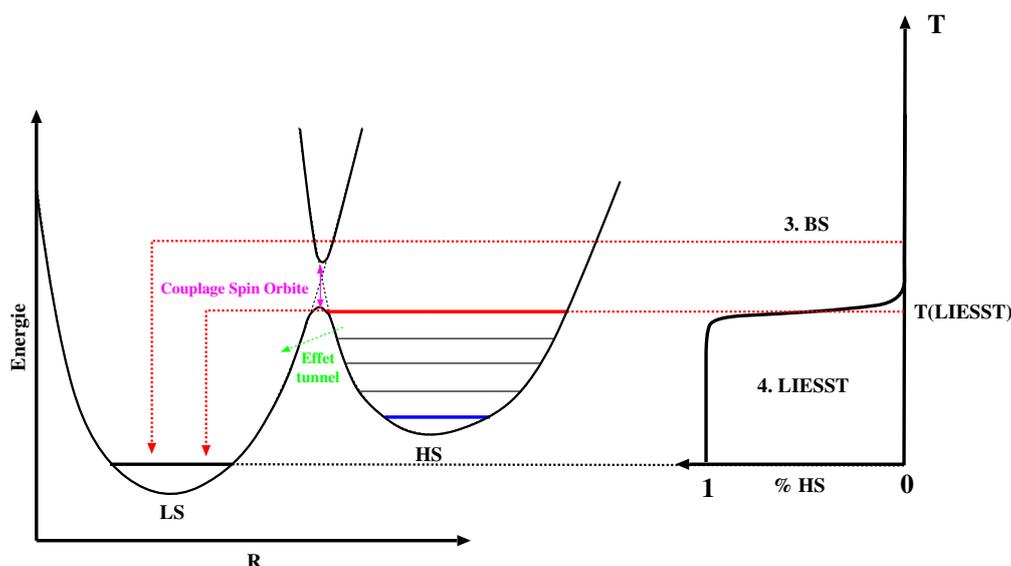


FIGURE 3.2.13 – Illustration de la relation entre  $T(\text{LIESST})$  et la hauteur de la barrière de potentiel depuis l'état HS.

où  $\Delta S$  est la différence d'entropie entre les états HS et BS, qui relie des paramètres macroscopiques ( $T_{1/2}$ ,  $\Delta S$ ) à un paramètre microscopique ( $\Delta E_{HB}$ ).

Pour cela, nous avons effectué des calculs sur un complexe modèle dont le choix a été guidé par les contraintes suivantes :

- le système doit présenter un double puits pour des états singulet et quintuplet ;
- la différence entre fonds de puits doit être de l'ordre de 100-1000  $\text{cm}^{-1}$  en faveur du singulet ;
- la barrière énergétique entre les puits doit être assez grande pour que l'état quintuplet ait une hypothétique durée de vie suffisante ;
- les ligands doivent être petits pour permettre de nombreux calculs précis et éviter des effets répulsifs artificiels lors des déformations du complexe.

Nous avons donc choisi le  $[\text{Fe}(\text{NCH})_4(\text{CN})_2]$  dont nous avons calculé la surface d'énergie potentielle selon des *déformations structurales représentatives de celles observées au cours de la transition BS-HS dans les complexes LIESST de la série  $\text{Fe}(\text{L})_2(\text{NCS})_2$* . Les déformations concernent à la fois les distances métal-ligands et l'angle  $\Phi$  (écart à  $90^\circ$  des angles ligand-métal-ligand, voir figure 3.2.14) préféré à l'angle  $\Theta$  assez compliqué à manipuler.

Les ligands ont été considérés comme rigides. Les calculs ont été faits au niveau CAS(6/10)PT2 avec de riches bases ANO-RCC : 5s4p3d2f1g pour Fe, 4s3p2d1f pour C et N et 3s2p1d pour H. La valeur par défaut de 0,25u.a. de l'IPEA<sup>2</sup> a été utilisée.

L'essentiel des résultats peut se réduire à la figure 3.2.15 qui représente les PES en fonction de  $\Phi$  et de la coordonnée  $\delta$  reliant le fond de puits des états singulet et quintuplet. C'est sur ces résultats que s'appuient nos conclusions.

On peut tout d'abord constater, en accord avec ce qui est observé expérimentalement, que la

2. L'IPEA correspond à un shift de l'énergie des orbitales actives différent selon qu'elles sont sollicitées comme orbitales de départ d'un électron vers les virtuelles ou d'accueil d'un électron depuis les occupées.

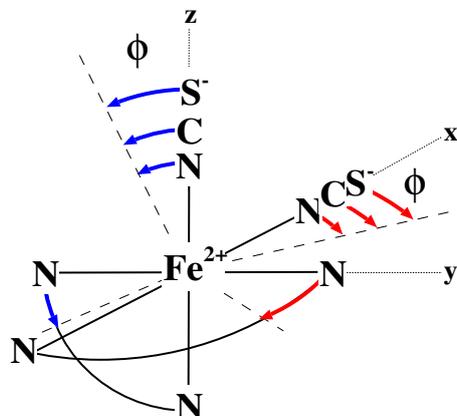


FIGURE 3.2.14 – Angle  $\phi$  dont l'effet sur l'énergie potentielle des états BS et HS est étudié.

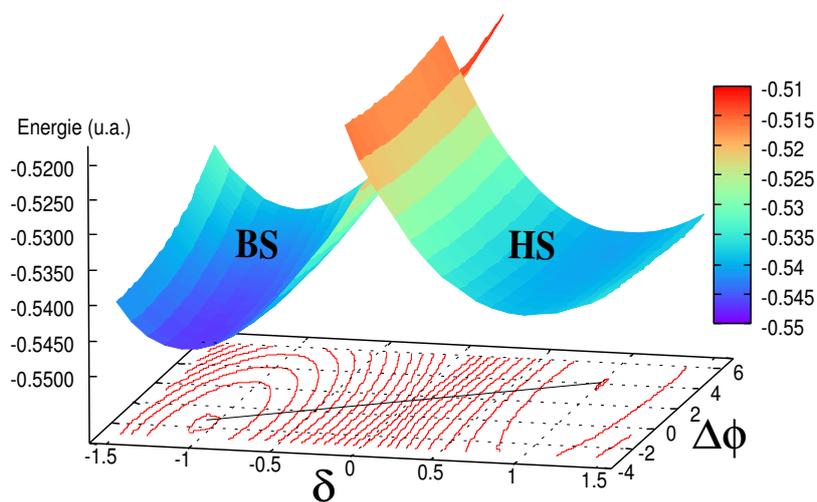


FIGURE 3.2.15 – Surface d'énergie potentielle des états BS et HS du complexe modèle.  $\delta$  est la coordonnée reliant les fonds de puits. Voir le texte pour la définition de  $\Delta\phi$ .

structure BS est beaucoup plus symétrique que la structure HS. On voit aussi, comme attendu, que la surface de l'état HS est nettement plus plate.

Deux séries de coupes ont été effectuées dans ces PES pour mettre en évidence les relations magnéto-structurales recherchées. La première (figure 3.2.16) passe par le fond de puits de l'état BS et par des minima de l'état HS présentant une valeur de  $\Delta\Phi$  de plus en plus grande.

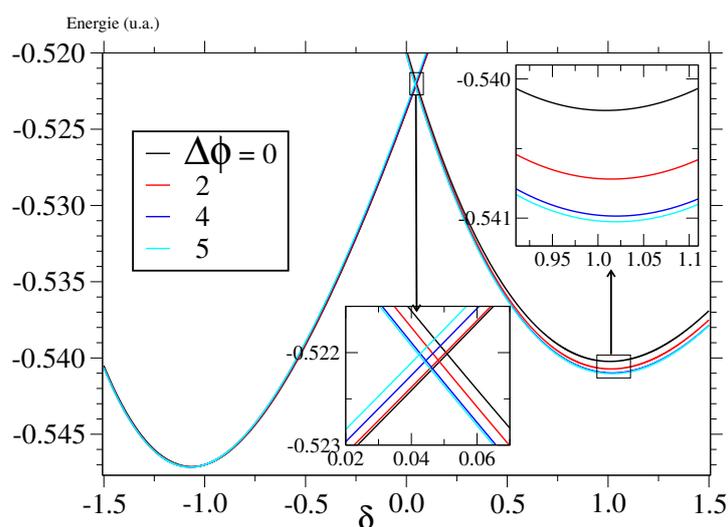


FIGURE 3.2.16 – Courbes d'énergie potentielle des états HS et BS pour des distorsions variables de l'état HS.

Elle permet de tracer  $E_b$  (hauteur de la barrière depuis l'état HS) en fonction de  $\Delta\Phi$ , figure 3.2.17 qui met en évidence l'augmentation de cette hauteur avec l'augmentation des distorsions dans l'état HS. Si l'on accepte que  $T(\text{LIESST})$  augmente avec  $E_b$ , ce résultat est en accord avec les observations expérimentales. Considérons les complexes  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-I}$  [172, 173, 174, 173] et  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  [175, 176, 177] dont les  $T(\text{LIESST})$  sont respectivement de 78K et 62K. La valeur moyenne de  $\Delta\Phi$  est  $5,5^\circ$  plus grande pour  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]\text{-I}$  que pour  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . La pente de la courbe de la figure 3.2.17 permet d'attendre un écart de 28K entre les  $T(\text{LIESST})$  des deux complexes, pas trop éloigné de la valeur mesurée (16K).

La seconde coupe (figure 3.2.18) considère une valeur donnée de  $\Phi$  identique tout le long de la courbe ( $\Delta\Phi=0$ ). On peut clairement voir que la déformation de la sphère de coordination stabilise peu l'état HS mais déstabilise nettement plus l'état BS. Ceci peut s'expliquer assez simplement par un diagramme d'OM qui montre une compensation partielle des effets déstabilisant et stabilisant pour l'état HS qui n'intervient pas dans l'état BS. On peut aussi constater que  $E_b$  augmente avec  $\Phi$ .

L'évolution de la différence d'énergie entre fonds de puits ( $\Delta E_{HB}$ ) en fonction de  $\Phi$  est reproduite sur la figure 3.2.19.

La dernière courbe que nous avons tracée (figure 3.2.20) représente l'évolution de  $E_b$  avec  $E_{HL}$ . Sa pente est étonnamment proche de celle de la relation 3.2.1 entre  $T(\text{LIESST})$  et  $T_{1/2}$ !

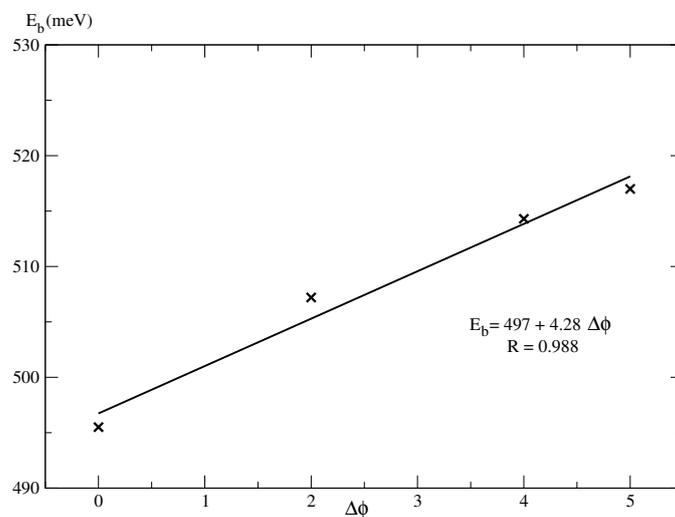


FIGURE 3.2.17 – Variation de la hauteur de la barrière de potentiel depuis l'état HS en fonction de  $\Delta\Phi$ .

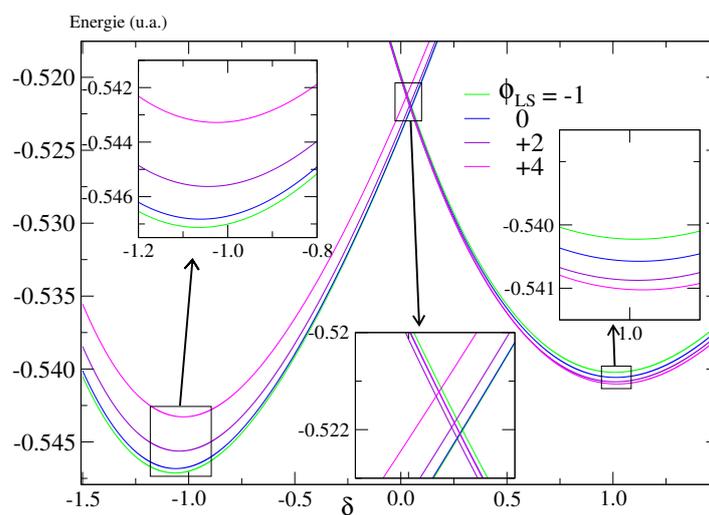
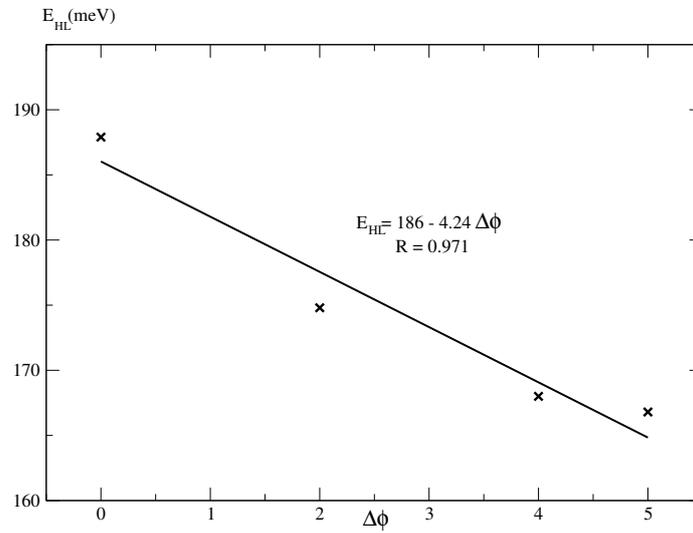
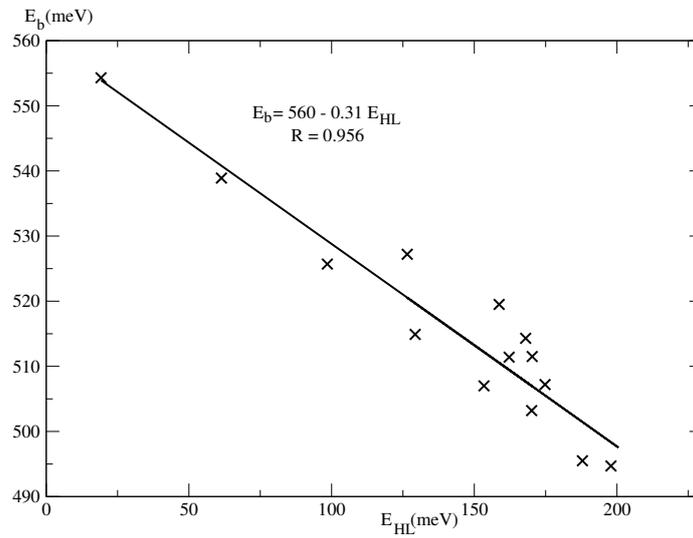


FIGURE 3.2.18 – Coupe de la PES pour des valeurs de  $\Phi$  fixées.

FIGURE 3.2.19 – Différence d'énergie entre les fonds de puits en fonction de  $\Phi$ .FIGURE 3.2.20 – Évolution de  $E_b$  avec  $E_{HL}$ .

### 3.3 Ma contribution

J'ai co-encadré avec Nadia Ben Amor le stage de M2 de Tim Krah qui a obtenu les résultats présentés dans la section 3.1. Le travail sur les complexes LIESST a été fait en collaboration avec Nathalie Guihéry. Les calculs ont principalement été effectués par Corentin Boilleau pendant sa thèse, Marie-Laure Bonnet ayant aussi participé à l'étude de la section 3.2.1 durant son stage de M2.

### Publications

J'ai publié 3 articles sur le sujet :

N. Suaud, M.L. Bonnet, C. Boilleau, P. Labéguerie, N Guihéry, *Light Induced Excited Spin State Trapping Ab Initio Study of the Physics at the Molecular Level*, **J. Am. Chem. Soc.**, 715, 131 (2009)

T. Krah, N. Suaud, A. Zanchet, V. Robert, N. Ben Amor, *Vacancy-induced electron transfer in FeCo Prussian blue analogue : a theoretical investigation*, **Eur. J. Inorg. Chem**, 5777, 35 (2012).

C. Boilleau, N. Suaud, N. Guihéry, *Ab initio study of the influence of structural parameters on the potential energy surfaces of spin-crossover Fe(II) model compounds*, **J. Chem. Phys.**, 224304, 137 (2012).

# Chapitre 4

## Anisotropie magnétique

L'anisotropie magnétique provient d'effets relativistes, c'est donc dans les systèmes de lanthanides, d'actinides ou de métaux de transition les plus bas de la classification périodique des éléments qu'elle peut s'exprimer le plus. Fort heureusement, les premiers métaux de transition sont suffisamment lourds pour que leurs complexes puissent aussi présenter une telle propriété, comme par exemple le célèbre complexe  $Mn_{12}$  dont l'étude au début des années 1990 a connu un grand retentissement.[178, 179, 180] Il possède en effet un état fondamental de spin  $S=10$  et se comporte comme un aimant moléculaire : en-dessous d'une température dite de blocage  $T_b$ , il est bistable, le système restant bloqué dans un état  $M_S = \pm 10$ , le passage par effet tunnel de l'état  $M_S = \pm 10$  à l'état  $M_S = \mp 10$  étant extrêmement faible. La transition d'un état à l'autre peut être obtenue par application d'un champ magnétique ou par chauffage au-dessus de  $T_b$  ; de plus, la courbe d'hystérèse de sa susceptibilité magnétique présente des marches, résultat de l'effet tunnel entre composantes  $M_S \neq \pm 10$ .[180]

La bistabilité de cette molécule et des aimants moléculaires en général en fait de précieux candidats pour le stockage d'information à l'échelle de quelques dizaines d'atomes qui permettrait une miniaturisation exceptionnelle des disques durs. Une autre application extrêmement intéressante concerne la spintronique, les aimants moléculaires pouvant jouer le rôle de filtres de spin, de qubits...[181, 182, 183, 184, 185]

Mais ces applications technologiques ne seront envisageables à grande échelle que lorsque la température de blocage des aimants aura atteint des valeurs plus élevées.[186] Pour cela, il convient d'améliorer les caractéristiques (nature et amplitude) de l'anisotropie, ce qui implique une meilleure compréhension des liens entre structure et propriété.

Bien avant la synthèse du  $Mn_{12}$ , Abragam et Bleaney avaient déjà proposé des rationalisations qualitatives de l'intensité de l'anisotropie magnétique de complexes mononucléaires en environnement octaédrique distordu. Nous avons quant à nous établi une méthode de calcul des paramètres d'anisotropie dont la fiabilité a été contrôlée par comparaison aux valeurs expérimentales d'un certain nombre de molécules caractérisées expérimentalement en Résonance Paramagnétique Électronique à Hautes Fréquences et Hauts Champs magnétiques (RPE-HF), technique qui produit les mesures les plus précises pour ce type de propriété.[187, 188, 189, 190]

L'avantage des approches théoriques est qu'elles permettent d'identifier les états excités dont les interactions avec les composantes  $M_S$  de l'état  $S$  fondamental contribuent notablement à l'anisotropie magnétique. Il est alors possible de relier l'intensité de l'anisotropie magnétique à la structure de la sphère de coordination et à la nature chimique des atomes qui la composent pour ensuite envisager de guider la synthèse de meilleurs aimants moléculaires.

Le travail du groupe SEM sur le sujet (Hélène Bolvin, Nathalie Guihéry et moi-même) a été soutenu par l'ANR TEMAMA rassemblant des chimistes de synthèse (l'équipe de Talal Mallah, Orsay) et une spécialiste de RPE (Anne-Laure Barra, Grenoble). Il implique ou a impliqué quatre étudiants en thèse (Rémi Maurice, Renaud Ruamps, Florian Koprowiak et Benjamin Cahier), deux post-doctorant(e)s (Elena Malkin, Dayán Páez-Hernández) et cinq étudiants en stage de M1 (Julie Baumard et Mohammed-Amine Bouammali) ou M2 (Florian Koprowiak, Benjamin Cahier et Rana Hamze).

Des avancées significatives ont aussi été accomplies par Nathalie, Rémi et Renaud sur les systèmes de plusieurs centres magnétiques anisotropes couplés entre eux et par Hélène, Elena, Dayán et Florian sur des complexes de Lanthanides. Je n'ai pas participé à ces travaux et ne les présenterai donc pas.

Enfin, si les composés organiques paraissent *a priori* exclus de cette catégorie de composés, on peut espérer que la substitution de H par des Br par exemple dans les complexes magnétiques organiques à haut spin (voir chapitre 5.1) leur confère de l'anisotropie magnétique. C'est un aspect que je présenterai comme perspective.

## 4.1 Hamiltoniens modèles complexes systèmes mono-nucléaires

Pour les systèmes présentant au moins deux couches ouvertes, et si la symétrie du système le permet, les états électroniques se mélangent et s'éclatent sous l'effet conjoint du champ de ligand et du couplage spin-orbite (voir équation 4.1.1). Les différentes composantes  $M_S$  d'un état de spin  $S \neq 0$  peuvent ne plus être dégénérées, on parle alors d'éclatement en champ nul ou "Zero-Field Splitting" (ZFS).

$$\hat{H}_{SO} = \sum_i \xi(r_i) [\hat{l}_{z_i} \cdot \hat{s}_{z_i} + \frac{1}{2} (\hat{l}_i^+ \cdot \hat{s}_i^- + \hat{l}_i^- \cdot \hat{s}_i^+)] \quad (4.1.1)$$

avec

$$\xi(r_i) = \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c^2 r_i^3} \quad (4.1.2)$$

Dans les complexes mononucléaires, le ZFS peut être décrit par le hamiltonien modèle suivant :

$$\hat{H}_{mod} = \hat{S} \underline{\underline{D}} \hat{S} \quad (4.1.3)$$

où  $\underline{\underline{D}}$  est le tenseur symétrique de ZFS de rang deux et  $\hat{S}$  l'opérateur de spin du système. Pour un système de groupe ponctuel de symétrie (**GPS**)  $C_1$  et pour une orientation quelconque de la molécule, ce tenseur présente six termes différents non nuls (tableau 4.1).

$D_{xx}$	$D_{xy}$	$D_{xz}$
$D_{xy}$	$D_{yy}$	$D_{yz}$
$D_{xz}$	$D_{yz}$	$D_{zz}$

TABLE 4.1 – Expression générale du tenseur D.

Les axes magnétiques de la molécule X, Y et Z sont ceux selon lesquels le tenseur est diagonal (tableau 4.2).

$D_{XX}$	0	0
0	$D_{YY}$	0
0	0	$D_{ZZ}$

TABLE 4.2 – Expression du tenseur D dans le système d’axes magnétiques X, Y et Z.

On peut alors définir les paramètres axial D et rhombique E selon les équations 4.1.4 et 4.1.5 :

$$D = D_{ZZ} - \frac{D_{XX} + D_{YY}}{2} \quad (4.1.4)$$

$$E = \frac{D_{XX} - D_{YY}}{2} \quad (4.1.5)$$

le choix conventionnel des dénominations X, Y et Z se faisant de façon à vérifier  $|D| > 3E > 0$ . X et Z sont alors respectivement les axes de difficile et facile aimantation quand D est négatif, l’inverse si D est positif, Y est l’axe d’aimantation intermédiaire.

## 4.2 Extraction des paramètres de hamiltoniens de spin anisotropes à partir de calculs WFT

La méthode que nous avons proposée consiste à extraire les termes de  $\hat{H}_{mod}$  des éléments de la matrice représentative du hamiltonien effectif  $\hat{H}_{eff}$  issu de calculs WFT. On en déduit  $\underline{D}$  puis la valeur de D et E et l’orientation des axes magnétiques par rapport aux coordonnées (cristallographiques en général) dans lesquelles ont été effectués les calculs.

L’utilisation de la méthode des hamiltoniens effectifs présente l’avantage d’aller au-delà des effets d’ordre deux, restriction qui était faite jusque-là. C’est tout particulièrement important dans le cas de système de  $S \geq 2$  pour lesquels des termes d’ordre supérieur à deux apparaissent dans le hamiltonien modèle.

La qualité des résultats dépend étroitement de la qualité des fonctions d’onde et du calcul du spectre électronique qui doivent prendre en compte correctement les effets physiques responsables de l’anisotropie magnétique. Cette étape demande des efforts particuliers et la confrontation aux résultats expérimentaux est cruciale pour valider ces calculs. Le ZFS des complexes de métaux de transition provenant principalement du couplage spin-orbite (SOC) et assez peu du couplage Spin-Spin (SSC) dès lors que les éléments sont suffisamment lourds, il est important que les calculs prennent correctement le couplage SO. Molcas le considère au niveau de calculs SO-RASSI alors qu’Orca permet de lui ajouter le couplage SS. Ces couplages sont introduits entre les fonctions d’onde CASSCF d’un certain nombre d’états du bas du spectre. Un travail important a été d’évaluer l’impact de la taille de l’espace actif et du nombre d’états considérés lors de l’optimisation CASSCF des OM, des corrections d’ordre deux sur le spectre (CASPT2, NEVPT2) et du nombre d’états considérés lors de l’interaction SO et SS. Les détails sont donnés dans la partie application.

## 4.3 Applications

Les calculs présentés ci-dessous ont été effectués de façon similaire : les OM et fonctions d'onde ont été obtenues au niveau CASSCF, les effets de couplage spin-orbite ont été pris en compte *a posteriori* au niveau RASSI-SO en considérant l'énergie des états avant SOC soit au niveau CASSCF soit au niveau CASPT2 ou NEVPT2. Les détails sur les bases d'orbitales atomiques utilisées et les états recherchés au niveau CASSCF et pris en compte par RASSI-SO sont précisés pour chaque complexe.

### 4.3.1 Molécules de $S=1$ : complexes de $Ni^{2+}(d^8)$ .

Les trois complexes du  $Ni^{2+}$  étudiés sont (voir figure 4.3.1)[191, 192, 193] :

- $[Ni(HIM2-Py)_2 NO_3]^+$  (**1Ni**) ;
- $[Ni(glycoligand)]^{2+}$  (**2Ni**) ;
- $[Ni(iPrtacn)Cl_2]$  (**3Ni**).

La sphère de coordination des deux premiers comporte six atomes, celle du troisième est plus originale dans la mesure où elle compte cinq atomes.

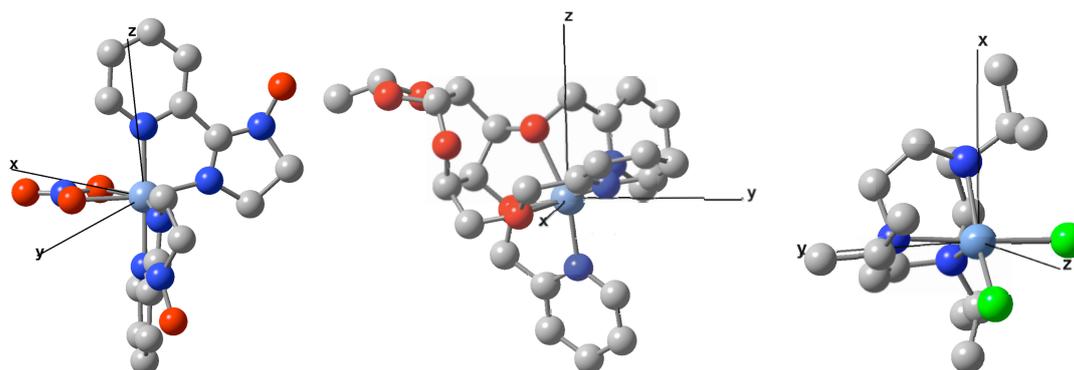


FIGURE 4.3.1 – Les trois complexes de  $Ni^{2+}$ . En bleu clair les Ni, bleu foncé les N, rouge les O, vert les Cl et gris les C (les H ne sont pas représentés). Les groupements méthyles éloignés du centre métallique ont été substitués par des H.

#### Complexe 1Ni

Sa sphère de coordination est formée de quatre N et deux O dans une géométrie plus ou moins octaédrique. Les groupements méthyles éloignés du centre métallique ont été substitués par des H.

L'expression du hamiltonien modèle 4.1.3 dans la base des composantes  $M_s = -1, 0$  et  $+1$  du triplet fondamental est donnée dans le tableau 4.3.

$\hat{H}_{mod}$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, +1\rangle$
$\langle 1, -1 $	$\frac{D_{xx}+D_{yy}}{2} + D_{zz}$	$-\frac{D_{xz}+iD_{yz}}{\sqrt{2}}$	$\frac{D_{xx}-D_{yy}+2iD_{xy}}{2}$
$\langle 1, 0 $	$-\frac{D_{xz}-iD_{yz}}{\sqrt{2}}$	$D_{xx} + D_{yy}$	$\frac{D_{xz}+iD_{yz}}{\sqrt{2}}$
$\langle 1, +1 $	$\frac{D_{xx}-D_{yy}-2iD_{xy}}{2}$	$\frac{D_{xz}-iD_{yz}}{\sqrt{2}}$	$\frac{D_{xx}+D_{yy}}{2} + D_{zz}$

TABLE 4.3 – Matrice représentative du  $\hat{H}_{mod}$  d'un état fondamental triplet.

Je présente ci-dessous le détail de l'extraction de D et E dans le cas de calculs WFT effectués avec un espace actif (12/12), les énergies CASPT2 et en considérant quatre triplets dans la partie RASSI-SO. Pour un espace actif différent et/ou des énergies CASSCF et/ou plus d'états autorisés à interagir par SO, la procédure est la même, seules les valeurs des tableaux 4.4 et 4.5, et bien évidemment les valeurs de D et E, changent légèrement.

À partir du spectre des trois composantes de l'état le plus bas et de la projection de leur fonction d'onde sur les composantes  $|1, -1\rangle$ ,  $|1, 0\rangle$  et  $|1, +1\rangle$  de l'état fondamental avant SO (poids de plus de 99%), on extrait le hamiltonien effectif du tableau 4.4.

$\hat{H}_{eff}$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, +1\rangle$
$\langle 1, -1 $	6,386	-0,690 + 0,376i	-3,734 + 3,134i
$\langle 1, 0 $	-0,690 - 0,376i	0,125	0,690 - 0,376i
$\langle 1, +1 $	-3,734 - 3,134i	0,690 + 0,376i	6,386

TABLE 4.4 – Matrice représentative du  $\hat{H}_{eff}$  du complexe **1Ni**.

qui permet par identification avec les termes de la matrice 4.3 d'en tirer la matrice représentative de  $\bar{\bar{D}}$  (tableau 4.5).

-3,671	3,134	0,976
3,134	3,797	-0.532
0,976	-0.532	6,323

TABLE 4.5 – Matrice représentative de  $\bar{\bar{D}}$  du complexe **1Ni** ( $\text{cm}^{-1}$ ).

La dernière étape consiste à diagonaliser  $\bar{\bar{D}}$ , ce qui nous a permis d'obtenir  $D=-10,60 \text{ cm}^{-1}$  et  $E=0,76 \text{ cm}^{-1}$  et l'orientation des axes magnétiques par rapport à la base dans laquelle sont exprimées les coordonnées des atomes lors des calculs WFT.

Cette même procédure a été appliquée sur des fonctions d'onde et énergies obtenues à partir de différents CAS, avec ou sans correction CASPT2 et avec un nombre différent d'états couplés par spin-orbite. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.6. L'orientation des axes magnétiques n'étant que peu influencée par les caractéristiques des calculs, seule l'évolution de D et E est reportée.

cm <sup>-1</sup>		D		E	
Espace SI	CAS	CASSCF	CASPT2	CASSCF	CASPT2
10T, 14S	8/10	-14,15	-10,84	0,94	0,77
10T, 9S	8/10	-13,26	-10,03	0,87	0,71
7T, 2S	8/10	-15,82	-12,96	1,28	1,22
4T	8/10	-13,90	-12,17	0,93	0,87
4T	12/12	-12,12	-10,60	0,81	0,76
HF-EPR		-10,15		0,10	

TABLE 4.6 – Paramètres D et E obtenus pour **1Ni** à différents niveaux de calcul.

La sélection du nombre d'états inclus au niveau RASSI-SO et pour lesquels des OM moyennes ont été calculées au niveau CASSCF répond à deux types de critères : logique, en considérant l'ensemble des états qui seraient dégénérés dans un système octaédrique ; énergétique, en cessant de considérer les états d'énergie plus haute quand des sauts très nets sont observés dans le spectre.

Le CAS(8/10) contient tous les électrons d, les cinq OM 3d et cinq OM 3d' diffuses. Le CAS(12/12) considère en plus les OM correspondant à la contrepartie liante à la combinaison  $\sigma$  anti-liante métal-ligands formant les OM magnétiques et les quatre électrons qu'elles contiennent.

On constate que l'ordre de grandeur de D est bien reproduit quel que soit le calcul. L'erreur relative sur E est importante mais, s'agissant d'une valeur très petite, l'erreur absolue est faible. Notons aussi que la précision de la mesure de E est nettement moins bonne que celle de la mesure de D.

Plus en détail, on observe une amélioration systématique des valeurs quand les énergies CASPT2 sont substituées aux énergies CASSCF, effet plus ou moins important selon le nombre d'états couplés et la taille du CAS. Nous ne commenterons donc ensuite que les résultats CASPT2.

Le calcul le plus naturel, quatre triplets et CAS(8/10) donne une valeur de D surestimée d'environ 20%. Le passage à un CAS(12/12) corrige presque complètement cette erreur. On peut expliquer ceci par la surlocalisation des OM magnétiques issues de calculs CASSCF (voir section 1.1.1) qui est en partie corrigée par l'élargissement du CAS. Les effets spin-orbite étant essentiellement actifs sur le Ni, la délocalisation des OM sur les ligands entraîne une diminution de ces effets et donc de D.

On pourrait croire que la prise en compte des interactions SO avec un plus grand nombre d'état améliore systématiquement les résultats, mais il faut avoir à l'esprit que les OM obtenues au niveau CASSCF sont alors moyennées (avec une éventuelle pondération) sur un nombre d'états de plus en plus grand. L'état fondamental et les premiers états excités (les plus influents sur D dans notre cas) sont alors *a priori* moins bien décrits. On observe que l'élargissement à sept états triplets détériore légèrement les résultats mais que l'ajout de trois nouveaux états triplets les améliore nettement. Une explication serait que nous ayons artificiellement « desymétrisé » le système en ne considérant qu'une partie des états triplets qui tendent à jouer un rôle similaire. Une autre explication serait que la surlocalisation des OM soient partiellement corrigée dans le cas où dix triplets sont considérés. En effet, les états triplets ajoutés correspondent à une double occupation des OM simplement occupées dans l'état fondamental, forçant leur délocalisation vers les ligands. Afin de trancher, il conviendrait d'observer les OM, mais les faibles modifications de délocalisation sont difficilement observables à l'œil nu. Ou bien, plus judicieusement, d'évaluer perturbativement l'effet sur D des différents états : soit les états ajoutés contribuent à la valeur de D et la seconde hypothèse est fausse et la première plus vraisemblable ; soit ils contribuent peu et c'est la contribution des trois premiers états excités (pris en compte dans tous les calculs) qui est affectée par la prise en compte de plus d'états, c'est dans ce cas la seconde hypothèse qui est la plus vraisemblable. Cette étude n'a malheureusement pas été faite (elle serait très simple avec ORCA).

### Complexes 2Ni et 3Ni.

Les résultats concernant les complexes **2Ni** et **3Ni** sont rassemblés respectivement dans les tableaux 4.7 et 4.8.

cm <sup>-1</sup>	D	E
CAS(12/12)SCF, 4T	+6,0	0,8
CAS(12/12)PT2, 4T	+8,1	0,6
HF-EPR	+4,4	0,8

TABLE 4.7 – Paramètres ZFS calculés et résultats expérimentaux pour le complexe **2Ni**.

cm <sup>-1</sup>		D		E	
Espace SI	Espace actif	CASSCF	CASPT2	CASSCF	CASPT2
10T+14S	8/10	+26,0	+21,4	3,9	2,0
10T+14S	12/12	+22,0	+19,1	3,3	1,2
4T	8/10	+19,8	+18,8	5,7	5,7
4T	12/12	+17,6	+16,5	5,4	3,8
HF-EPR		+15,7		3,4	

TABLE 4.8 – Paramètres ZFS calculés et résultats expérimentaux pour le complexe **3Ni**.

On peut voir pour **2Ni** que l'accord entre nos calculs et les résultats expérimentaux ne sont pas aussi bons que pour **1Ni** et que la correction perturbative des écarts énergétiques a plutôt tendance à détériorer le résultat. L'élargissement du CAS et/ou du nombre d'états considérés n'améliore pas la description.

Dans le cas de **3Ni**, on constate une amélioration systématique des résultats quand les énergies CASPT2 sont considérées. Pour un nombre donné d'états couplés par SO, l'élargissement de l'espace actif améliore aussi les résultats. Par contre, l'augmentation du nombre d'états tend à détériorer la description du système.

### Rationalisation : étude magnéto-structurale

Un énorme avantage des calculs de chimie quantique sur les expériences est de pouvoir jouer facilement avec la nature chimique des complexes et avec leur structure, notamment pour distinguer et comprendre le rôle de différents facteurs chimiques et structuraux sur les propriétés observées, déterminer si telle modification entraîne une augmentation ou une diminution de  $D$ . Cette approche, résolument portée par Nathalie Guihéry dans l'ensemble de son travail, s'inscrit dans la droite ligne des travaux pionniers d'Abragam et Bleaney [A. Abragam, B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford, 1970].

C'est ce qui a été fait sur des complexes modèles  $[\text{Ni}(\text{NCH})_6]^{2+}$  et  $[\text{Ni}(\text{NCH})_5]^{2+}$  dont la structure a été modifiée. En appliquant au  $[\text{Ni}(\text{NCH})_6]^{2+}$  octaédrique une série de déformations qui amène la sphère de coordination du modèle à celle de **1Ni**, nous avons montré que les élongations *cis* dans le plan  $xy$  affectent peu  $D$  ( $+0,2\text{cm}^{-1}$ ) au contraire des déformations angulaires dans ce plan ( $-9,6\text{cm}^{-1}$ ). Concernant **2Ni**, l'élongation de la liaison Ni-N selon  $z$  augmente  $D$  ( $+3,0\text{cm}^{-1}$ ) tandis qu'une distorsion angulaire *cis* selon ce même axe diminue  $D$  ( $-4,5\text{cm}^{-1}$ ). L'application simultanée de ces deux types de déformations apporte une contribution positive à  $D$  ( $+6,1\text{cm}^{-1}$ ), proche de ce qui est observé ( $4,4\text{cm}^{-1}$ ).

L'évolution de  $D$  avec ces élongations peut être rationalisée à partir de leur impact sur le champ de ligand et par conséquent sur l'énergie des états qui interagissent avec le triplet fondamental. Dans un complexe octaédrique, les composantes  $M_s=+1, 0$  et  $-1$  du triplet fondamental sont stabilisées de la même quantité par interaction avec les composantes du triplet excité  ${}^3T_{2g}$  au travers du hamiltonien SO. L'évaluation au deuxième ordre de perturbation de cette stabilisation donne  $-2\frac{\zeta^2}{\Delta}$  et ne fait pas apparaître de terme d'interaction entre les composantes du triplet fondamental. Dans le cas où le champ de ligand est renforcé ou amoindri symétriquement selon  $z$  (symétrie  $D_{4h}$ ) la matrice représentative du hamiltonien effectif obtenu au deuxième ordre de perturbation est donnée par le tableau 4.9 où  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont respectivement les énergies des triplets excités non dégénéré et doublement dégénérés.

On peut alors en tirer  $D = -\frac{\zeta^2}{\Delta_1} + \frac{\zeta^2}{\Delta_2}$  et  $E=0$ . Selon que le champ a été renforcé selon  $z$  ( $\Delta_1 < \Delta_2$ ) ou amoindri ( $\Delta_1 > \Delta_2$ )  $D$  sera négatif ou positif.

Si maintenant la symétrie entre  $x$  et  $y$  est rompue, la dégénérescence entre les triplet excités est complètement levée, la matrice correspondant au hamiltonien effectif est donnée par 4.10 qui fait apparaître un couplage entre les composantes  $+1$  et  $-1$ . Dans ce cas,  $D = -\frac{\zeta^2}{\Delta_1} + \frac{\zeta^2}{2\Delta_2} + \frac{\zeta^2}{2\Delta_3}$  et  $E = -\frac{\zeta^2}{2\Delta_2} + \frac{\zeta^2}{2\Delta_3}$

$\hat{H}_{eff}$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, +1\rangle$
$\langle 1, -1 $	$-\frac{\zeta^2}{\Delta_1} - \frac{\zeta^2}{\Delta_2}$	0	0
$\langle 1, 0 $	0	$-2\frac{\zeta^2}{\Delta_2}$	0
$\langle 1, +1 $	0	0	$-\frac{\zeta^2}{\Delta_1} - \frac{\zeta^2}{\Delta_2}$

TABLE 4.9 – Hamiltonien effectif obtenu au deuxième ordre de perturbation dans le cas d'une distorsion axiale d'un système octaédrique.

$\hat{H}_{eff}$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, +1\rangle$
$\langle 1, -1 $	$-\frac{\zeta^2}{\Delta_1} - \frac{\zeta^2}{2\Delta_2} - \frac{\zeta^2}{2\Delta_3}$	0	$-\frac{\zeta^2}{2\Delta_2} + \frac{\zeta^2}{2\Delta_3}$
$\langle 1, 0 $	0	$-\frac{\zeta^2}{2\Delta_2} - \frac{\zeta^2}{2\Delta_3}$	0
$\langle 1, +1 $	$-\frac{\zeta^2}{2\Delta_2} + \frac{\zeta^2}{2\Delta_3}$	0	$-\frac{\zeta^2}{\Delta_1} - \frac{\zeta^2}{2\Delta_2} - \frac{\zeta^2}{2\Delta_3}$

TABLE 4.10 – Hamiltonien effectif obtenu au deuxième ordre de perturbation dans le cas d'une distorsion axiale d'un système octaédrique.

Concernant **3Ni**, le passage de  $[\text{Ni}(\text{NCH})_6]^{2+}$  octaédrique à  $[\text{Ni}(\text{NCH})_5]^{2+}$  pyramidal à base carrée en enlevant un ligand augmente très significativement D (+16,3cm<sup>-1</sup>) alors que la substitution de deux ligands NCH par des Cl<sup>-</sup> joue assez peu sur D (+3,3cm<sup>-1</sup>).

Ce type de rationalisation est très important si l'on veut espérer guider la synthèse de complexes dont les propriétés d'anisotropie magnétique sont meilleures. Cependant, les dérivations analytiques dans des cas autres que celui d'un complexe octaédrique déformé sont nettement plus compliquées.

### 4.3.2 Molécule de $S=3/2$ : complexe de $\text{Co}^{2+}(d^7)$

Le complexe de  $\text{Co}^{3+}$  étudié est le  $[\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  (figure 4.3.2).[194, 195] Le cobalt est dans l'environnement pseudo-tétraédrique formé par deux chlores et deux azotes. Dans ce cas, le métal possède un nombre impair d'électrons d ( $d^7$ ), il présente donc une dégénérescence de Kramer des composantes  $M_s = \pm 3/2$  et des composantes  $M_s = \pm 1/2$  du quartet fondamental. Le spectre présente donc une seule différence d'énergie. Les méthodes de calculs utilisées jusqu'à qui ne s'appuient que sur le spectre ne pouvaient donc pas permettre d'extraire D et E.

La matrice représentative du hamiltonien modèle de ZFS s'exprime dans ce cas sous la forme donnée dans le tableau 4.11.

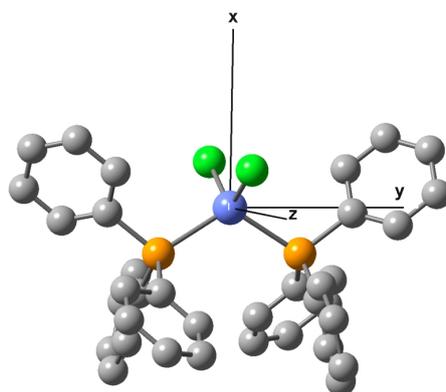


FIGURE 4.3.2 – Complexe  $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . En Bleu de Co, vert les Cl, orange les N et gris les C (les H ne sont pas représentés).

$\hat{H}_{mod}$	$ 3/2, -3/2\rangle$	$ 3/2, -1/2\rangle$	$ 3/2, 1/2\rangle$	$ 3/2, 3/2\rangle$
$\langle 3/2, -3/2 $	$\frac{3}{4}(D_{xx} + D_{yy} + 3D_{zz})$	$-\sqrt{3}(D_{xz} + iD_{yz})$	$\frac{\sqrt{3}}{2}(D_{xx} - D_{yy} + 2iD_{zz})$	0
$\langle 3/2, -1/2 $	$-\sqrt{3}(D_{xz} - iD_{yz})$	$\frac{1}{4}(7D_{xx} + 7D_{yy} + D_{zz})$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}(D_{xx} - D_{yy} + 2iD_{xy})$
$\langle 3/2, 1/2 $	$\frac{\sqrt{3}}{2}(D_{xx} - D_{yy} - 2iD_{zz})$	0	$\frac{1}{4}(7D_{xx} + 7D_{yy} + D_{zz})$	$\sqrt{3}(D_{xz} + iD_{yz})$
$\langle 3/2, 3/2 $	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}(D_{xx} - D_{yy} - 2iD_{xy})$	$\sqrt{3}(D_{xz} - iD_{yz})$	$\frac{3}{4}(D_{xx} + D_{yy} + 3D_{zz})$

TABLE 4.11 – Matrice représentative du hamiltonien modèle de ZFS d'un état quartet.

Nous avons procédé à une approche semblable à celle présentée dans la section précédente. Pour un espace actif 13/13, les énergies issues du calcul CASPT2 et après couplage SO de sept états quartet, nous avons obtenu  $D=-14,86\text{cm}^{-1}$  et  $E=0,54\text{cm}^{-1}$  en très bon accord avec les valeurs obtenues en HF-EPR de  $D=-14,76\text{cm}^{-1}$  et  $E=1,14\text{cm}^{-1}$ , validant ainsi notre approche pour ce type de complexes.

### 4.3.3 Molécules de $S=2$ : complexes de $\text{Fe}^{2+}$ ( $d^6$ )

#### Évaluation de D et E

L'étude des trois complexes de Fer(II) que je présente maintenant est celle pour laquelle mon travail a été le plus déterminant (comparé aux complexes anisotropes précédents). J'ai aussi co-encadré Julie Baumard puis Mohammed-Amine Bouammali que je tiens à remercier et féliciter pour leur travail. Ces trois complexes sont (figure 4.3.3) :

- Fe(II)-bis(N-mésitylamidométhylepyridine) (**1Fe**) ;
- Fe(II)-bis(N-diisopropylephénylaminométhyle)pyridine (**2Fe**).
- Fe(II)-2,6-Bis(N-(2-6-diisopropyle-phényle) aminométhyle)pyridine (**3Fe**) ;

Les ligands ont été synthétisés à l'*Institut de Sciences Chimiques* de Rennes (Jean-Baptiste Sortais, Christophe Darcel), les complexes ont ensuite été formés, puis des mesures de rayons X, d'électrochimie, de RMN et susceptibilité magnétique ont été effectuées au *Laboratoire de Chimie de Coordination* (LCC) de Toulouse (Céline Pichon, Sylviane Sabo-Etienne, Jean-Pascal

Sutter).

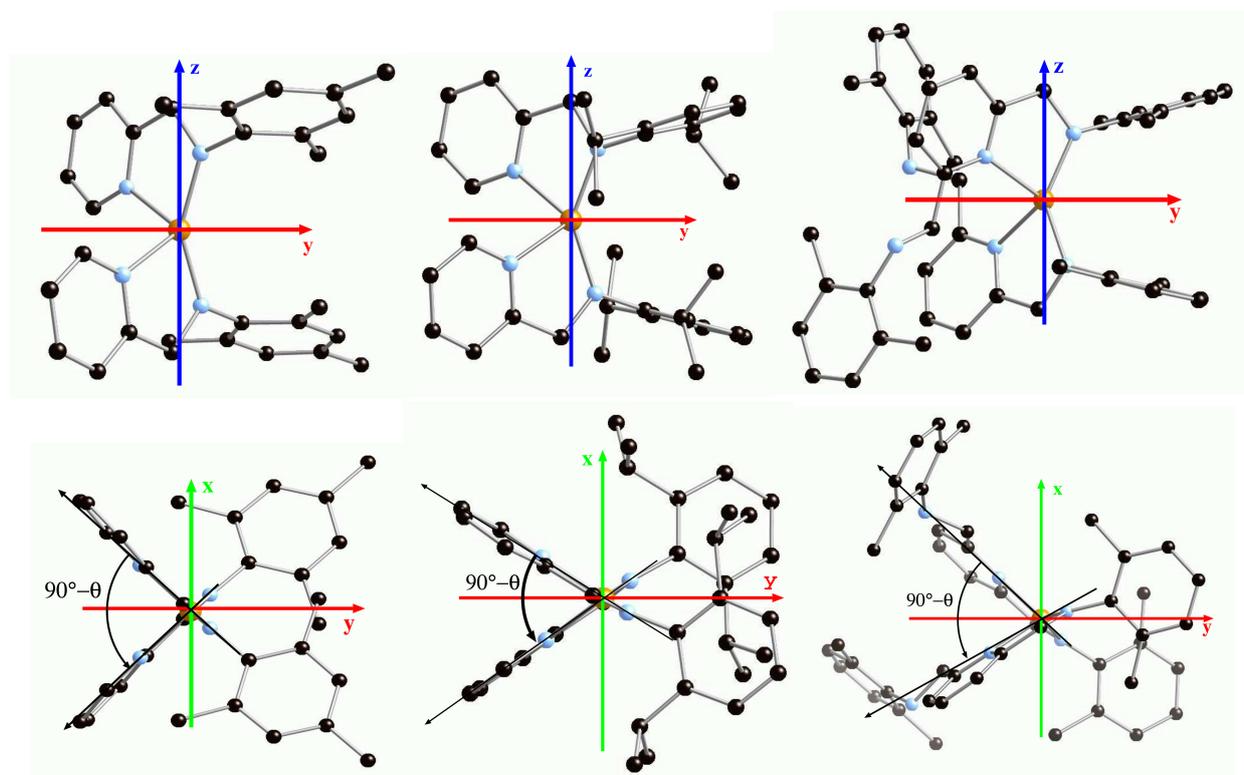


FIGURE 4.3.3 – Les 3 complexes du Fe(II) (1Fe à gauche, 2Fe au centre et 3Fe à droite) alignés selon les axes magnétiques. En jaune le Fe, bleu les N et gris les C (les H ne sont pas représentés).

Ils sont tout trois formés à partir de ligand amino-pyridine N-N'-chélatants. La nature de la sphère de coordination du Fe est donc la même dans les trois cas, les différences portant sur des groupements très éloignés du centre magnétique. Cependant, l'encombrement change, conduisant à des interactions inter-complexes différentes et donc une structure cristalline différente qui se répercute sur la sphère de coordination du Fe. Ces changements peuvent s'apprécier sur les figures 4.3.3 et 4.3.4. Les valeurs expérimentales de D et E sont reportées dans le tableau 4.14.

Nous avons cherché à identifier les mécanismes à l'origine de l'anisotropie magnétique susceptibles de changer d'un complexe à l'autre et à les quantifier précisément : effets chimiques dus aux substitutions et effets dus à la déformation de la sphère de coordination du fer. Nous avons aussi caractérisé en détail l'impact de l'approche méthodologique sur la valeur de D et E en évaluant divers effets tels que : la qualité des bases d'OA, l'extension de l'espace actif, la

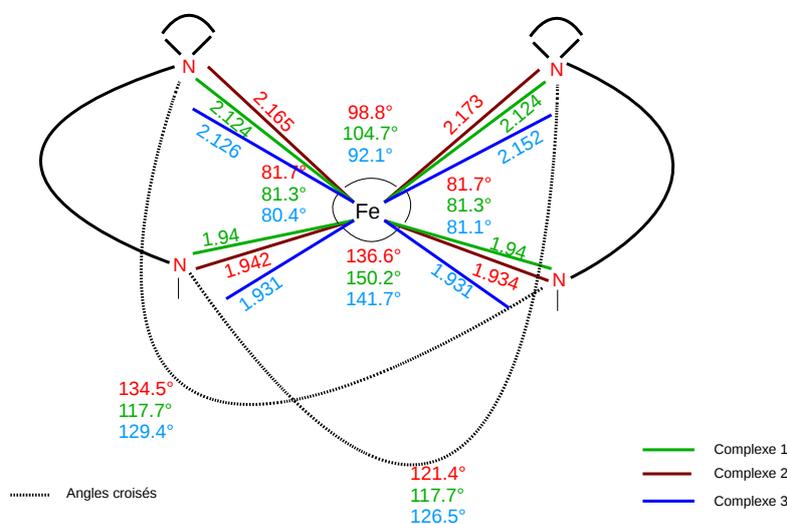


FIGURE 4.3.4 – Angles et distances impliquant le fer et les atomes de sa sphère de coordination pour les trois complexes. Les deux atomes de N du haut appartiennent au cycle pyridinique des ligands, le trait plein les reliant à l'autre azote chélatant du même ligand

prise en compte de la corrélation dynamique (CASPT2 ou NEVPT2), le choix des états couplés par SO.

Concernant l'approche méthodologique, nous avons établi notre stratégie sur **1Fe**, le plus petit des trois complexes qui de plus présente un axe  $C_2$  :

1. quatre bases ont été utilisées : bases de type ANO-RCC [162, 163, 164] pour les calculs CASPT2 avec la chaîne Molcas (Base1={Fe :6s5p3d2f ; C,N :3s2p ; H :1s}, Base2={Fe :6s5p3d2f1g ; C,N :4s3p1d ; H :2s}) et bases de type Dunning cc-(p)VDZ [196, 197] (Base1'={Fe :6s5p3d1f ; C,N :3s2p1d ; H :2s} et Base2'={Fe :7s6p4d2f1g ; N :4s3p2d ; C :3s2p1d, H :2s}) dans les calculs effectués avec Orca (NEVPT2) ;
2. calculs sur deux espaces actifs : CAS(6/5) et CAS(6/10) ;
3. prise en compte de 5 quintuplets, de 5 quintuplets et 35 triplets, de 5 quintuplets et 45 triplets ou de 5 quintuplets, 35 triplets et 45 singulets.

Les résultats sont reportés dans les tableaux 4.12 et 4.13.

Nous en sommes arrivés à la conclusion que les plus petites bases et des calculs CAS(6/10)PT2 ou CAS(6/5)NEVPT2 avec prise en considération des 5 quintuplets et des 35 triplets les plus bas en énergie donnent des résultats suffisamment précis pour rendre compte des différences

cm <sup>-1</sup>		5Q et 35T	
		D	E
CAS(6/5)SCF	Base2	-19,7	0,29
CAS(6/5)PT2	Base2	-13,1	0,20
CAS(6/10)SCF	Base2	-15,7	0,11
CAS(6/10)PT2	Base2	-11,7	0,04
	Base1	-10,7	0,02
exp		-12,3	0,08

TABLE 4.12 – Comparaison des bases. Calculs obtenus en considérant 5 quintuplets et 35 triplets.

cm <sup>-1</sup>		5Q		5Q et 35T		5Q et 45T		5Q, 35T et 45S	
		D	E	D	E	D	E	D	E
CAS(6/5)SCF	Base1'	-13,8	0,28	-15,2	0,12	-15,1	0,13	-15,1	0,11
CAS(6/5)NEVPT2		-12,2	0,43	-13,7	0,09	-13,4	0,12	-13,6	0,09
CAS(6/5)SCF	Base2'	-13,5	0,28	-15,0	0,12	-14,8	0,13	-14,9	0,12
CAS(6/5)NEVPT2		-11,5	0,40	-13,3	0,13	-12,9	0,17	-13,1	0,13

TABLE 4.13 – Comparaison des valeurs de D et E calculées pour le complexe 1Fe pour différents niveaux de calcul et nombre d'états couplés par SO.

entre les trois complexes. Les résultats ainsi obtenus, rassemblés dans le tableau 4.14, sont en excellent accord avec l'expérience. On peut constater que les calculs CAS(6/10)PT2 minimisent légèrement la valeur de  $|D|$  alors que les calculs CAS(6/5)NEVPT2 ont tendance à la surestimer faiblement.

cm <sup>-1</sup>	1Fe		2Fe		3Fe	
	D	E	D	E	D	E
CAS(6/10)PT2	-10,7	0,02	-16,6	1,16	-15,8	0,59
CAS(6/5)NEVPT2	-13,7	0,09	-19,3	1,15	-18,2	0,66
Expérimental	-12,3	0,08	-16,9	0,05	-16,5	2,13

TABLE 4.14 – Valeur de D et E pour les 3 complexes de Fe(II).

### Origine de D et E

Il est alors possible de chercher l'origine du renforcement de  $|D|$  dans les complexes 2Fe et 3Fe par rapport à 1Fe. Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux effets chimiques des substituants qui peuvent affecter le champ de ligand exercé par les N, modifiant ainsi le spectre et donc D. Pour cela, nous avons construit 3 complexes formés avec le même ligand qui contient l'ensemble des atomes communs aux trois complexes réels, les groupements supprimés

étant remplacés par des H. La position des atomes de chaque complexe modèle est celle des atomes auxquels ils correspondent dans le complexe réel. On peut voir dans le tableau 4.15 que les valeurs de D et de E obtenues sur ces modèles sont quasiment identiques à celles des modèles réels. Ce ne sont donc pas les effets chimiques des groupements distinguant les complexes qui sont à l'origine des différences d'anisotropie.

	1		2		3	
	D	E	D	E	D	E
Complexe réel	-13,7	0,09	-19,3	1,15	-18,2	0,66
Complexe modèle	-13,1	0,10	-18,7	1,16	-17,6	0,82

TABLE 4.15 – Valeur de D pour les complexes réels et les complexes modèles, calculs CAS(6/5)NEVPT2 avec la base 1' pour 5 quintuplets et 35 triplets.

L'étape suivante a consisté à déterminer la contribution à D de chacun des états excités. Nous avons constaté pour les trois complexes que le premier état excité quintuplet est quasiment responsable à lui seul de la valeur de totale de D (voir figure 4.3.5). Comme attendu par un développement perturbatif à l'ordre 2, on constate que cette contribution diminue quand l'énergie de cet état augmente (par rapport à l'état fondamental).

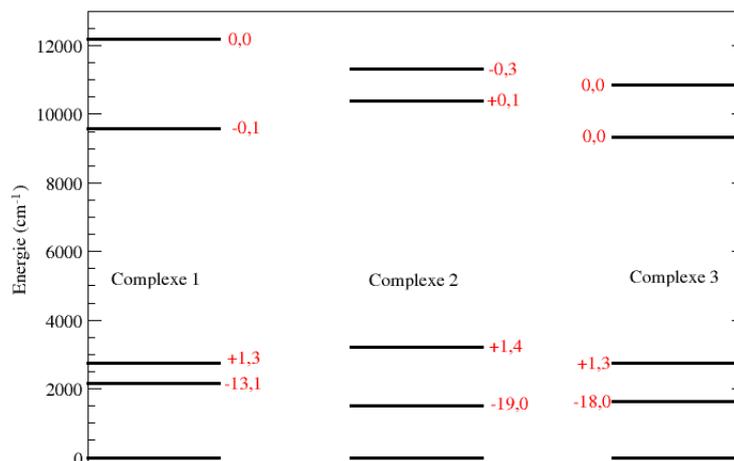


FIGURE 4.3.5 – Spectre (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des quintuplets et contribution à D (en rouge, en  $\text{cm}^{-1}$ ) de chacun pour les trois complexes.

La différence entre cet état et l'état fondamental correspond principalement à une simple excitation depuis l'orbitale à caractère essentiellement  $3d_{x^2-y^2}$  vers la  $3d_{xy}$  (voir figure 4.3.6). Ces orbitales étant des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques  $3d_{2+}$  et  $3d_{2-}$ , les deux états sont couplés par le terme  $\hat{l}_z \hat{s}_z$  de l'opérateur spin-orbite (équation 4.1.1), stabilisant de fait plus fortement les composantes  $M_s = \pm 2$  que les autres, en accord avec le signe de  $D$  (voir sous-section 4.3.3).

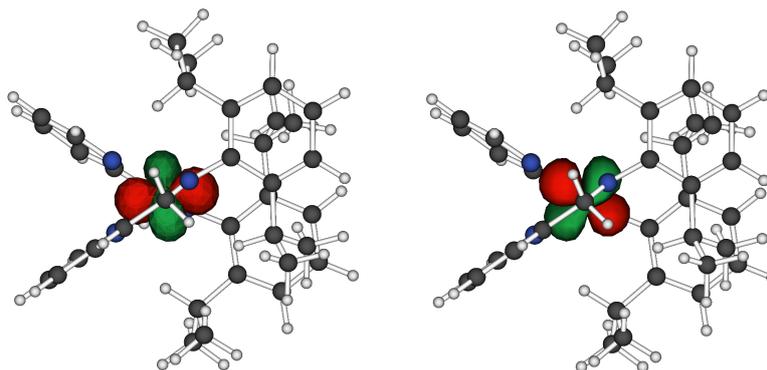


FIGURE 4.3.6 – OM doublet occupée de 1Fe dans l'état fondamental (à gauche) et dans le premier état excité (à droite). Pour 2Fe et 3Fe ces OM sont sensiblement les mêmes.

La dernière étape a consisté à identifier le ou les paramètres structuraux qui expliquent la valeur de  $D$  des trois complexes. Nous avons alors effectué des calculs sur un complexe modèle extrêmement simple, le  $\text{Fe}(\text{NCH})_2(\text{CN})_2$  dans lequel les azotes pyridiniques sont modélisés par des NCH et les autres par des  $\text{NC}^-$  (en accord avec la charge formelle de ces atomes dans les ligands réels) et dont la structure a été modifiée de façon à appuyer les conclusions suivantes :

- *la différence chimique entre les N de la sphère de coordination du Fe n'est (presque) pas responsable de l'anisotropie magnétique observée.* En effet, pour une structure pseudo-tétraédrique (les 4 N forment un tétraèdre autour de Fe mais le complexe n'est pas tétraédrique à cause des H des NCH)  $D$  est quasiment nul ( $-2,5\text{cm}^{-1}$  quand les N sont à  $2,0\text{Å}$  du métal).
- *l'angle de « pincement » des ligands bidentes ( $N\text{-Fe-N}$  où les deux N correspondent à des N d'un même ligand bidenté) est la principale source d'anisotropie.* En effet, la fermeture simultanée de deux angles HCN-Fe-NC depuis  $109,5^\circ$  (tétraèdre) jusqu'à  $80^\circ$  (valeur observée dans les trois complexes réels) entraîne une forte diminution de  $D$  qui tombe à  $-22\text{cm}^{-1}$  (figure 4.3.7 gauche).
- *les différences de distances Fe-N jouent peu sur  $D$ .* En effet, partant de la structure où deux angles HCN-Fe-NC valent  $80^\circ$  mais où toutes les distances Fe-N sont de  $2,0\text{Å}$ , l'éloignement de NCH concomitant du rapprochement de  $\text{NC}^-$  du métal n'affecte que peu  $D$  (figure 4.3.7 centre). Pour une différence de distance de  $0,20\text{Å}$  ( $\Delta\text{Distance}=0,1\text{Å}$ ),  $D$  est abaissé de moins de  $2\text{cm}^{-1}$ .

- la variation de  $\theta$  (voir 4.3.3) est responsable de la modulation de  $D$  entre les trois complexes. En effet, l'insert de droite de la figure 4.3.7 montre l'évolution de  $D$  avec cet angle qui descend brusquement à partir d'une vingtaine de degrés, une valeur de l'ordre de grandeur de celle observée dans les complexes 2Fe et 3Fe alors que pour le complexe 1Fe  $\theta \simeq 0^\circ$ .

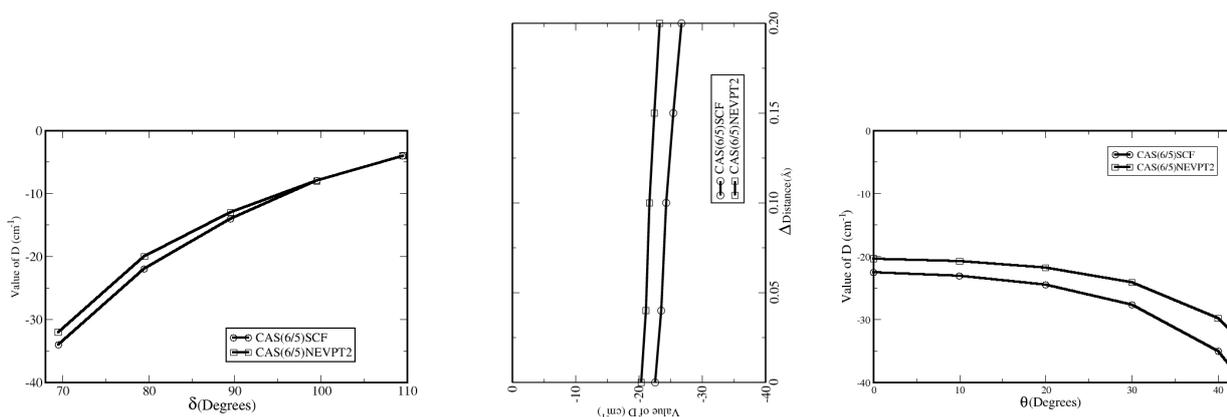


FIGURE 4.3.7 – Évolution de  $D$  avec l'angle N-Fe-N pour 2 N du ligand bidentate (gauche), avec les distances  $d(\text{Fe-NCH})=2,0\text{\AA}+\Delta\text{Distance}$  et  $d(\text{Fe-NC}^-)=2,0\text{\AA}-\Delta\text{Distance}$  (centre) et avec  $\theta$  (droite).

Ce dernier point peut s'expliquer par la diminution de l'écart énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité quand  $\theta$  augmente qui provient essentiellement de l'écart  $\Delta E$  entre les OM  $3d_{x^2-y^2}$  et  $3d_{xy}$  qui est maximal pour  $\theta=0^\circ$  et diminue à mesure que  $\theta$  augmente. Ainsi,

- 1Fe :  $\theta \simeq 0^\circ \rightarrow \Delta E \simeq 1840\text{cm}^{-1} \rightarrow D = -12,3\text{cm}^{-1}$  ;
- 2Fe :  $\theta \simeq 23^\circ \rightarrow \Delta E \simeq 1340\text{cm}^{-1} \rightarrow D = -16,9\text{cm}^{-1}$  ;
- 3Fe :  $\theta \simeq 16^\circ \rightarrow \Delta E \simeq 1450\text{cm}^{-1} \rightarrow D = -16,5\text{cm}^{-1}$ .

### Développement analytique de l'interaction SO de l'état fondamental avec les deux premiers états excités

Afin d'expliquer le signe de  $D$ , j'ai réalisé un développement analytique du couplage de l'état fondamental avec le premier état excité dont la contribution est dominante et avec le deuxième état excité sachant que sa contribution est positive et d'intensité moindre. Pour cela nous ne considérerons que la partie spatiale dominante des orbitales magnétiques et les déterminants les plus importants, à savoir une double occupation de l'orbitale  $3d_{x^2-y^2}$  pour l'état fondamental  $\Psi_0$ , de l'orbitale  $3d_{xy}$  pour le premier état excité  $\Psi_1$  et de  $3d_{xz}$  pour le deuxième état excité  $\Psi_2$  (les autres orbitales  $3d$  étant bien évidemment simplement occupées).

Les composantes  $|S, M_S\rangle$  de l'état fondamental sont alors

$$|2, 2|_0 = |d_{xy}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}d_{z^2}| \quad (4.3.1)$$

$$|2, 1|_0 = \frac{1}{2} \{ |d_{xy}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}\overline{d_{z^2}}| + |d_{xy}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{x^2-y^2}d_{xz}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| + |d_{xy}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{x^2-y^2}\overline{d_{xz}}d_{yz}d_{z^2}| + |\overline{d_{xy}}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}d_{z^2}| \} \quad (4.3.2)$$

$$|2, 0|_0 = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ |d_{xy}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{x^2-y^2}d_{xz}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| + |d_{xy}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{x^2-y^2}\overline{d_{xz}}d_{yz}\overline{d_{z^2}}| + |\overline{d_{xy}}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}\overline{d_{z^2}}| + |d_{xy}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{x^2-y^2}\overline{d_{xz}}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| + |\overline{d_{xy}}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{x^2-y^2}d_{xz}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| + |\overline{d_{xy}}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{x^2-y^2}\overline{d_{xz}}d_{yz}d_{z^2}| \} \quad (4.3.3)$$

Celles du premier état excité s'écrivent :

$$|2, 2|_1 = |d_{xy}\overline{d_{xy}}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}d_{z^2}| \quad (4.3.4)$$

$$|2, 1|_1 = \frac{1}{2} \{ |d_{xy}\overline{d_{xy}}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}\overline{d_{z^2}}| + |d_{xy}\overline{d_{xy}}d_{x^2-y^2}d_{xz}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| + |d_{xy}\overline{d_{xy}}d_{x^2-y^2}\overline{d_{xz}}d_{yz}d_{z^2}| + |d_{xy}\overline{d_{xy}}d_{x^2-y^2}\overline{d_{xz}}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| \} \quad (4.3.5)$$

$$|2, 0|_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ |d_{xy}\overline{d_{xy}}d_{x^2-y^2}d_{xz}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| + |d_{xy}\overline{d_{xy}}d_{x^2-y^2}\overline{d_{xz}}d_{yz}\overline{d_{z^2}}| + |d_{xy}\overline{d_{xy}}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{xz}d_{yz}\overline{d_{z^2}}| + |d_{xy}\overline{d_{xy}}d_{x^2-y^2}\overline{d_{xz}}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| + |d_{xy}\overline{d_{xy}}d_{x^2-y^2}d_{xz}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| + |d_{xy}\overline{d_{xy}}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}\overline{d_{z^2}}| \} \quad (4.3.6)$$

et celle du deuxième état excité :

$$|2, 2|_2 = |d_{xy}\overline{d_{xz}}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}d_{z^2}| \quad (4.3.7)$$

$$|2, 1|_2 = \frac{1}{2} \{ |d_{xy}\overline{d_{xz}}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}\overline{d_{z^2}}| + |d_{xy}\overline{d_{xz}}d_{x^2-y^2}d_{xz}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| + |d_{xy}\overline{d_{xz}}d_{x^2-y^2}\overline{d_{xz}}d_{yz}d_{z^2}| + |\overline{d_{xy}}\overline{d_{xz}}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}d_{z^2}| \} \quad (4.3.8)$$

$$|2, 0|_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \{ |d_{xy}\overline{d_{xz}}d_{x^2-y^2}d_{xz}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| + |d_{xy}\overline{d_{xz}}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}\overline{d_{z^2}}| + |\overline{d_{xy}}\overline{d_{xz}}d_{x^2-y^2}d_{xz}d_{yz}\overline{d_{z^2}}| + |d_{xy}\overline{d_{xz}}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{xz}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| + |\overline{d_{xy}}\overline{d_{xz}}d_{x^2-y^2}d_{xz}\overline{d_{yz}}d_{z^2}| + |\overline{d_{xy}}\overline{d_{xz}}\overline{d_{x^2-y^2}}d_{xz}d_{yz}d_{z^2}| \} \quad (4.3.9)$$

Rappelons la décomposition des orbitales réelles dans la base des harmoniques sphériques :

$$\overline{d_{xy}} = -i \frac{\overline{Y}_{2,2} - \overline{Y}_{2,-2}}{\sqrt{2}}; \overline{d_{x^2-y^2}} = \frac{\overline{Y}_{2,2} + \overline{Y}_{2,-2}}{\sqrt{2}}$$

$$\overline{d_{xz}} = \frac{-\overline{Y}_{2,1} + \overline{Y}_{2,-1}}{\sqrt{2}}; \overline{d_{yz}} = i \frac{\overline{Y}_{2,1} + \overline{Y}_{2,-1}}{\sqrt{2}} \quad (4.3.10)$$

L'action de l'opérateur  $\vec{l} \cdot \vec{s}$  sur les harmoniques sphériques concernées donne :

$$\vec{l} \cdot \vec{s} \overline{Y}_{2,2} = -\overline{Y}_{2,2} + Y_{2,1} \quad (4.3.11)$$

$$\vec{l} \cdot \vec{s} \overline{Y}_{2,1} = -\frac{\overline{Y}_{2,1}}{2} + \frac{\sqrt{6}}{2} Y_{2,0} \quad (4.3.12)$$

$$\vec{l} \cdot \vec{s} \overline{Y}_{2,-1} = \frac{\overline{Y}_{2,-1}}{2} + Y_{2,-2} \quad (4.3.13)$$

$$\vec{l} \cdot \vec{s} \overline{Y}_{2,-2} = \overline{Y}_{2,-2} \quad (4.3.14)$$

On en déduit :

$$\langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \vec{l} \cdot \vec{s} | \overline{d_{xy}} \rangle = i \quad (4.3.15)$$

$$\langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \vec{l} \cdot \vec{s} | \overline{d_{xz}} \rangle = -\frac{1}{2} \quad (4.3.16)$$

$$\langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \vec{l} \cdot \vec{s} | \overline{d_{yz}} \rangle = \frac{i}{2} \quad (4.3.17)$$

$$\langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \vec{l} \cdot \vec{s} | \overline{d_{xy}} \rangle = \langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \vec{l} \cdot \vec{s} | \overline{d_{xz}} \rangle = \langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \vec{l} \cdot \vec{s} | \overline{d_{yz}} \rangle = 0 \quad (4.3.18)$$

De même on peut montrer que

$$\langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \vec{l} \cdot \vec{s} | \overline{d_{xy}} \rangle = -\langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \vec{l} \cdot \vec{s} | \overline{d_{xy}} \rangle = -i \quad (4.3.19)$$

$$\langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \vec{l} \cdot \vec{s} | \overline{d_{xz}} \rangle = \frac{1}{2} \quad (4.3.20)$$

$$\langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \vec{l} \cdot \vec{s} | \overline{d_{yz}} \rangle = \frac{i}{2} \quad (4.3.21)$$

Les couplages des composantes de l'état fondamental avec les composantes du premier état excité s'écrivent donc :

$${}_0 \langle 2, 2 | \hat{H}_{SO} | 2, 2 \rangle_1 = \langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \hat{H}_{SO} | \overline{d_{xy}} \rangle_1 = \xi(r) \langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \hat{l} \cdot \hat{s} | \overline{d_{xy}} \rangle = i\xi(r) \quad (4.3.22)$$

$${}_0 \langle 2, 2 | \hat{H}_{SO} | 2, 1 \rangle_1 = \frac{\xi(r)}{2} [\langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \hat{l} \cdot \hat{s} | \overline{d_{xy}} \rangle + \dots] = 0 = {}_0 \langle 2, 1 | \hat{H}_{SO} | 2, 2 \rangle_1 \quad (4.3.23)$$

$${}_0 \langle 2, 1 | \hat{H}_{SO} | 2, 1 \rangle_1 = \frac{\xi(r)}{4} \left[ 3 \langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \hat{l} \cdot \hat{s} | \overline{d_{xy}} \rangle + \langle d_{x^2-y^2} | \hat{l} \cdot \hat{s} | d_{xy} \rangle \right] = i \frac{\xi(r)}{2} \quad (4.3.24)$$

$${}_0 \langle 2, 2 | \hat{H}_{SO} | 2, 1 \rangle_1 = {}_0 \langle 2, 1 | \hat{H}_{SO} | 2, 2 \rangle_1 = {}_0 \langle 2, 1 | \hat{H}_{SO} | 2, 0 \rangle_1 = {}_0 \langle 2, 0 | \hat{H}_{SO} | 2, 1 \rangle_1 = 0 \quad (4.3.25)$$

$${}_0 \langle 2, 0 | \hat{H}_{SO} | 2, 0 \rangle_1 = \frac{\xi(r)}{6} \left[ 3 \langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \hat{l} \cdot \hat{s} | \overline{d_{xy}} \rangle + 3 \langle d_{x^2-y^2} | \hat{l} \cdot \hat{s} | d_{xy} \rangle \right] = 0 \quad (4.3.26)$$

Les équations 4.3.22 à 4.3.26 montrent que les composantes  $M_S = \pm 2$  interagissent deux fois plus que les composantes  $M_S = \pm 1$  avec le premier état excité et que la composante  $M_S = 0$  n'interagit pas (voir figure 4.3.8). Le couplage spin-orbite abaisse donc quatre fois plus les composantes  $M_S = \pm 2$  (stabilisation de  $-\frac{{}_0 \langle 2, 2 | \hat{H}_{SO} | 2, 2 \rangle_1 \langle 2, 2 | \hat{H}_{SO} | 2, 2 \rangle_0}{\Delta E 1} = -\frac{\xi(r)^2}{\Delta E 1}$  au second ordre de perturbation) que les  $M_S = \pm 1$  (stabilisation de  $-\frac{1}{4} \frac{\xi(r)^2}{\Delta E 1}$ ), où  $\Delta E 1$  est l'écart énergétique entre états avant couplage SO. L'interaction de l'état fondamental avec le premier état excité contribue donc négativement à la valeur de D. On notera de plus l'absence de terme croisé (entre composantes de valeur de  $M_S$  différentes) qui implique que ce couplage ne génère pas de rhombicité (contribution nulle à E).

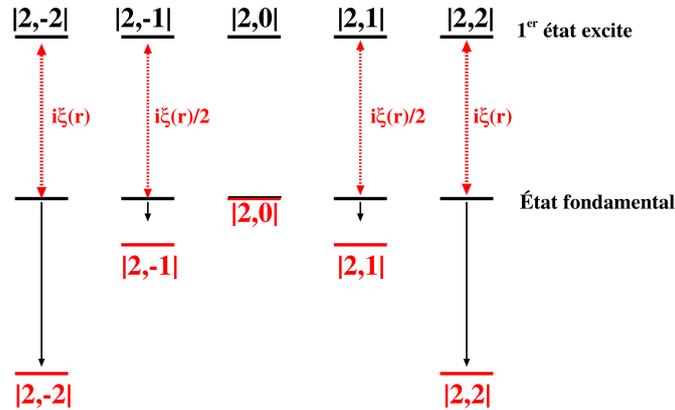


FIGURE 4.3.8 – Schéma de l'interaction SO de l'état fondamental avec le premier état excité.

Les couplages de l'état fondamental avec le deuxième état excité s'écrivent :

$${}_0 \langle 2, 2 | \hat{H}_{SO} | 2, 2 \rangle_2 = \langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \hat{H}_{SO} | \overline{d_{xz}} \rangle_1 = \xi(r) \langle \overline{d_{x^2-y^2}} | \hat{l} \cdot \hat{s} | \overline{d_{xz}} \rangle = 0 \quad (4.3.27)$$

$${}_0 \langle 2, 2 | \hat{H}_{SO} | 2, 1 \rangle_2 = -\frac{1}{2} \langle d_{x^2-y^2} | \hat{H}_{SO} | \overline{d_{xz}} \rangle_2 = -\frac{\xi(r)}{4} {}_0 \langle 2, 1 | \hat{H}_{SO} | 2, 2 \rangle_2 \quad (4.3.28)$$

$${}_0 \langle 2, 1 | \hat{H}_{SO} | 2, 1 \rangle_2 = {}_0 \langle 2, 0 | \hat{H}_{SO} | 2, 0 \rangle_2 = 0 \quad (4.3.29)$$

$${}_0 \langle 2, 1 | \hat{H}_{SO} | 2, 0 \rangle_2 = {}_0 \langle 2, 0 | \hat{H}_{SO} | 2, 1 \rangle_2 = {}_0 \langle 2, 0 | \hat{H}_{SO} | 2, -1 \rangle_2 = -\frac{3}{2\sqrt{6}} \langle d_{x^2-y^2} | \hat{H}_{SO} | \overline{d_{xz}} \rangle = -\frac{3\xi(r)}{4\sqrt{6}} \quad (4.3.30)$$

Les équations 4.3.27 à 4.3.30 sont illustrées par la figure 4.3.9. On peut voir que les couplages les plus intenses ont lieu entre les états de  $M_s = 0$  et  $M_s = \pm 1$  ( $\frac{3}{4\sqrt{6}} \simeq 0,31 > 1/4$ ). Si  $\Delta E_2$  est l'écart énergétique avant SO, une évaluation perturbative à l'ordre 2 donne une stabilisation de  $-\frac{1}{16} \frac{\xi(r)^2}{\Delta E_1} = -0,0625 \frac{\xi(r)^2}{\Delta E_2}$  des composantes  $M_s = \pm 2$ , de  $-\left(\frac{1}{16} + \frac{9}{16 \times 6}\right) \frac{\xi(r)^2}{\Delta E_2} = -\frac{5}{32} \frac{\xi(r)^2}{\Delta E_2} \simeq -0,156 \frac{\xi(r)^2}{\Delta E_2}$  des composantes  $M_s = \pm 1$  et de  $-\frac{3}{16} \frac{\xi(r)^2}{\Delta E_2} = -0,1875 \frac{\xi(r)^2}{\Delta E_2}$  de la composantes  $M_s = 0$ . Les contributions étant plus nombreuses pour les faibles valeurs de  $M_s$  et la stabilisation étant plus faible quand  $M_s$  augmente, ces couplages apportent une contribution positive à la valeur de D.

Enfin, la présence de couplages entre états de  $M_s$  différents induit dans ce cas un couplage effectif entre composantes  $M_s = \pm 2$  et entre composantes  $M_s = \pm 1$  de l'état fondamental, responsable de l'augmentation du paramètre de rhombicité E.

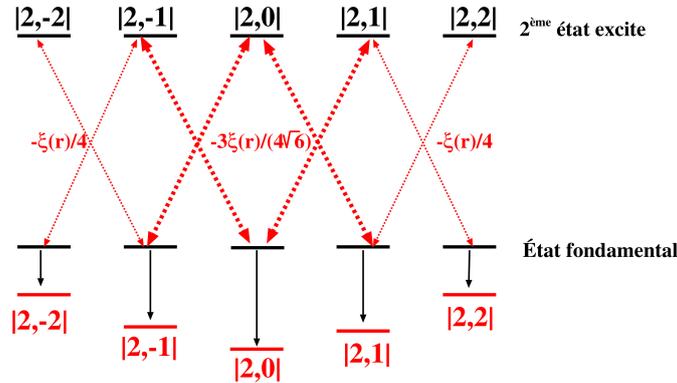


FIGURE 4.3.9 – Schéma de l'interaction SO de l'état fondamental avec le deuxième état excité.

## 4.4 Conclusions

L'étude des complexes de  $Ni^{2+}$  (état fondamental  $S=1$ , cinq ou six atomes dans la sphère de coordination), de  $Co^{2+}$  (état fondamental de  $S=3/2$ , quatre atomes dans la sphère de coordi-

nation) et de  $\text{Fe}^{2+}$  (état fondamental de  $S=2$ , quatre atomes dans la sphère de coordination) montre la généralité de notre approche pour extraire de façon relativement précise la valeur de  $D$  et  $E$ .

Cette confiance que nous avons dans nos résultats nous a même conduit à remettre en cause des mesures qui donnaient une valeur de  $D$  pour le complexe  $2\text{Fe}$  assez éloignée de celle que nous avons calculée; de nouvelles mesures nous ont donné raison.

La rationalisation de l'évolution de  $D$  avec les paramètres structuraux caractéristiques de complexes  $1\text{Fe}$ ,  $2\text{Fe}$  et  $3\text{Fe}$  ont amené les expérimentateurs avec qui nous collaborons à chercher des ligands susceptibles de former des complexes tétra-coordinés du  $\text{Fe}^{2+}$  présentant un angle N-Fe-N encore plus fermé dans l'espoir d'obtenir un  $D$  négatif plus grand.

Il convient toutefois de tempérer cet optimisme comme je le montrerai dans mes perspectives où des complexes se montrent particulièrement récalcitrants.

## 4.5 Ma contribution

Ma participation aux travaux pionniers développés lors de la thèse de Rémi (2008-2011) sur des complexes mononucléaires de  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  est restée assez calculatoire : formation de Rémi aux calculs CASSCF, CASPT2 et RASSI-SO, et à l'utilisation judicieuse des moyens de calculs. Mon implication est par contre beaucoup plus importante dans nos recherches récentes sur les complexes du  $\text{Fe}^{2+}$  : formation de Julie puis Mohammed et Rana aux programmes Molcas et Orca, calculs avec ces chaînes, extraction de  $D$ , développements analytiques (section 4.3.3) en interaction permanente avec Nathalie Guihéry et Cyril Martins.

## Publications

J'ai publié un article sur le sujet présenté ici, un autre est soumis :

R. Maurice, R. Bastardis, C. de Graaf, **N. Suaud**, T. Mallah, N. Guihéry, *Universal theoretical approach to extract anisotropic spin Hamiltonians*, **J. Chem. Theo. Comput.**, 2977, 5 (2009);

C. G. Werncke, M.-A. Bouammali, J. Baumard, **N. Suaud**, C. Martins, N. Guihéry, L. Vendier, J. Zheng, J.-B. Sortais, Ch. Darcel, S. Sabo-Etienne, J.-P. Sutter, S. Bontemps, C. Pichon *Ising-Type Magnetic Anisotropy and Slow Relaxation of the Magnetization in Four-Coordinate Amido-Pyridine Fe(II) Complexes*, soumis à **Inorg. Chem.**

Un article concernant l'anisotropie magnétique de complexes déposés sur des surfaces a aussi été soumis :

V. Campbell, M. Tonelli, I. Cimatti, J.-B. Moussy, L. Tortech, Y. J. Dappe, E. Rivière, R. Guillot, S. Delprat, R. Mattana, P. Seneor, Ph. Ohresser, E. Otero, F. Koprowiak, V. Chilkuri, **N. Suaud**, N. Guihéry, A. Galtayries, M.-A. Arrio, Ph. Saintavit and T. Mallah, « *Engineering the magnetic coupling at the molecule/electrode interface between self-assembled metal complexes and epitaxial ferrimagnetic iron oxide* », accepté à **Nature Comm.**



# Chapitre 5

## Autres travaux

### 5.1 Magnétisme de composés purement organiques

L'objet de mes recherches sur les propriétés magnétiques de composés purement organiques est particulièrement original, bien que basé sur des idées très simples. Il s'inscrit dans un vaste projet dont le but n'est pas moins que d'obtenir des composés organiques qui présentent tout type de propriétés magnétiques : unités magnétiques dont la multiplicité de spin est élevée ; unités couplées entre elles ferro, antiferro ou ferrimagnétiquement ; magnéto-résistance liée à des mécanismes de double-échange ; transition de spin ; anisotropie magnétique, *etc.* Cette diversité de propriétés magnétiques est à ce jour l'apanage des complexes de métaux de transition. La rareté, le prix, les problèmes liés à l'extraction des métaux nécessaires à la synthèse de tels composés expliquent l'intérêt d'obtenir ces propriétés dans des composés uniquement constitués d'atomes de C, N, H et éventuellement des éléments lourds tels Br ou I pour apporter de l'anisotropie magnétique.

Ma contribution a porté sur la conception de systèmes magnétiques. Une première étape a été de montrer la stabilité d'unités organiques à haut spin ; la seconde a consisté à étudier le couplage entre de telles unités. Des calculs DDCI ont été effectués sur les systèmes les plus petits de façon à valider une approche DFT qui elle a permis de considérer des molécules beaucoup plus grandes.

Cette étude a pour fil conducteur la règle d'Ovchinnikov à partir de laquelle des molécules de spin voulu ont été conçues puis des ponts permettant des couplages ferro ou antiferromagnétiques ont été anticipés. Dans le cas du système  $\pi$  de molécules hydrocarbonées pouvant être vu comme une assemblée de spin  $1/2$ , chaque site portant un  $m_s = +1/2$  doit être connecté à des sites de  $m_s = -1/2$ , et réciproquement, cette règle spécifie que le spin total de l'état est égal à la valeur absolue du  $M_s$  total.[198, 199, 200] On peut facilement se rendre compte que ceci n'est pas possible pour des systèmes comportant des cycles à nombre impair d'atomes. Des exemples d'application de cette règle extrêmement visuelle sont donnés dans la figure 5.1.1.

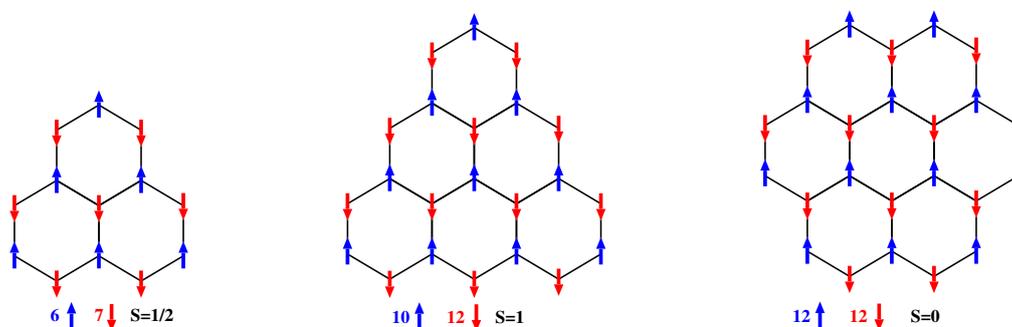


FIGURE 5.1.1 – Exemple de molécules pour lesquelles le spin de l'état fondamental peut être prévu par la règle d'Ovchinnikov.

On peut voir que la multiplicité de spin de l'état fondamental reste petite et augmente lentement avec le nombre d'atomes de carbone :  $S=1/2$  pour 13 atomes de carbone et  $S=1$  pour 22 atomes. Pour augmenter  $S$  à nombre constant de carbones on peut diminuer le nombre de spins down (en bleu) en saturant les liaisons des carbones qui les portent. Le résultat est présenté dans la figure 5.1.2.

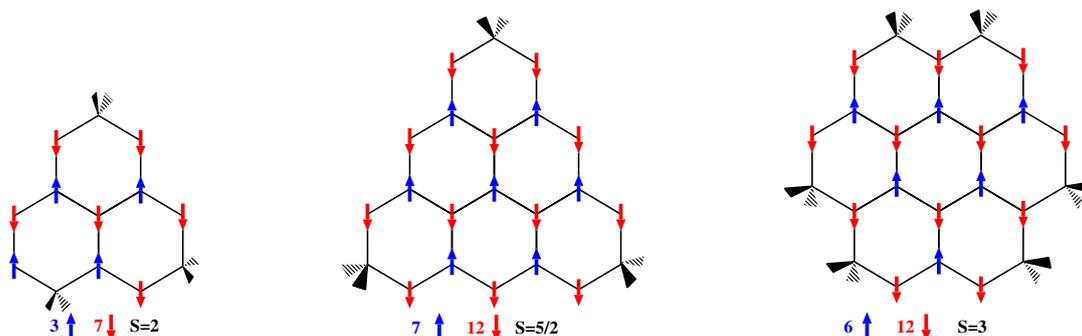


FIGURE 5.1.2 – Molécules dont les atomes de carbone porteurs de spins minoritaires ont été saturés.

Ces briques peuvent ensuite être couplées entre elles au travers de pont purement carbonés eux aussi. Selon que le pont s'accroche aux briques magnétiques par des atomes porteurs d'un spin minoritaire ou majoritaire et selon la longueur du pont, des couplages ferro, antiferro et ferrimagnétiques peuvent être obtenus. J'invite mes lecteurs à s'exercer en cherchant à prédire la nature du couplage dans les molécules représentées sur la figure 5.1.3. C'est dans le deuxième des articles que j'ai publiés sur le sujet que vous trouverez les réponses.

## 5.2 Composés à double-échange

J'ai étudié ce type de composés lors des thèses de Roland Bastardis, Corentin Boilleau et Vijay Gopal Chilkuri par des approches complémentaires, WFT, DFT et à partir de hamiltoniens modèles.

Les mécanismes de double-échange apparaît dans des composés comportant des sites à plusieurs électrons magnétiques quand ils sont dopés. Il est à la base de la magnéto-résistance colossale, propriété de matériaux qui voient leur résistance électrique fortement diminuer quand ils sont soumis à un champ magnétique. Une explication définitive de ce phénomène à partir du double-échange n'a pas encore été donnée, nous cherchons, par ces travaux, à apporter notre pierre à cet édifice.[40, 38, 39]

Roland s'est intéressé aux hamiltoniens modèles susceptibles de décrire la physique de systèmes à valence mixte dans lesquels des ions métalliques à plusieurs couches ouvertes sont pontés par des ions *oxo*, en particulier aux manganites. Pour cela, nous avons effectué une dérivation analytique du hamiltonien de Hubbard adapté à une brique M-O-M (M étant le métal considéré) prenant en compte explicitement les électrons célibataires des métaux mais

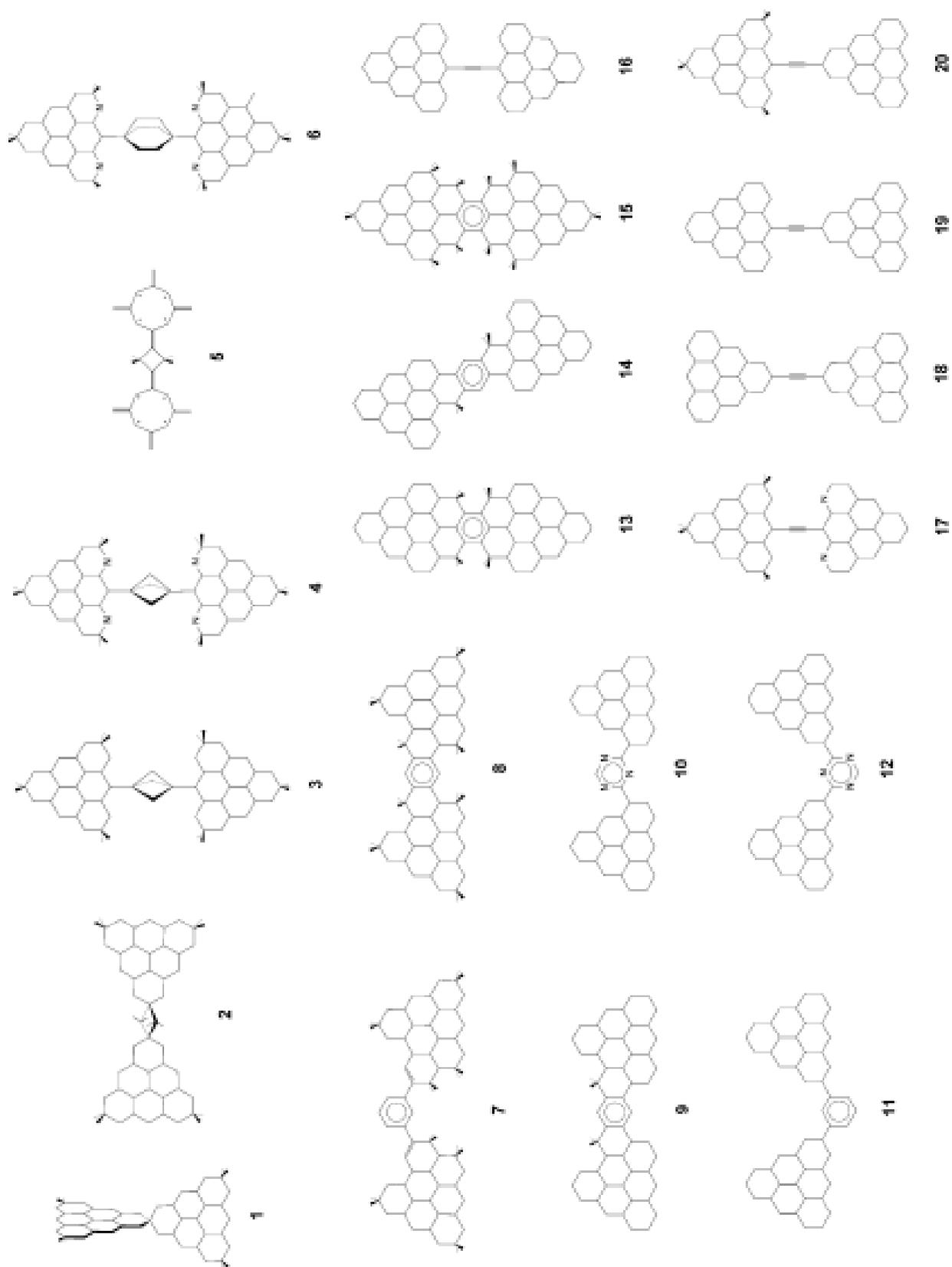


FIGURE 5.1.3 – Couplages des briques magnétiques entre elles.

aussi 2 électrons pontant de l'oxygène. Nous avons alors montré que le spectre d'un modèle de Heisenberg considérant un spin  $S=1/2$  sur le O pontant (et donc un spin identique sur chaque M) est identique à celui du modèle de double échange. Ceci alors même que la physique décrite par chaque hamiltonien est complètement différente : couplage de type Heisenberg entre spins sur les M et O, couplage entre spin localisés sur les M et transfert électronique d'un électron entre les M dans le cas du hamiltonien de double échange. La question de la pertinence de chaque modèle ne peut donc pas être abordée à partir du seul spectre énergétique et c'est la projection de la fonction d'onde des états du bas du spectre sur les états des deux modèles qui seule peut nous renseigner. Nous avons illustré ce phénomène dans le cas d'un dimère d'oxydes de manganèse pour lequel des calculs DDCI ont été effectués. Comme attendu, chaque modèle reproduit similairement et très fidèlement le spectre calculé. Mais nous avons aussi trouvé que le poids de la projection des états du bas du spectre sur les états d'un modèle ou de l'autre sont très proches, pourvu qu'un jeu d'OM adapté soit utilisé. Ainsi, dans le cas de ces matériaux, il est impossible de trancher la question de savoir quel modèle est le plus adapté.

Le travail de Coirentin a déjà été présenté dans la section 1.2.2.

Vijay a effectué une étude très détaillée de l'influence des divers mécanismes à l'œuvre dans les composés à double-échange. Pour cela, des calculs ont été effectués à partir d'un hamiltonien modèle adapté à la physique sous-jacente au phénomène de double échange. Il a été appliqué à des chaînes ouvertes ou fermées de sites spin  $S=1$  de différentes tailles et pour différents taux de dopage. Ces calculs ont permis d'une part une quantification de l'extension de l'ordre ferromagnétique induit par chaque trou et d'autre part une évaluation de l'influence d'un autre trou sur cette extension. Par ailleurs, nous avons pu rationaliser la conduction électrique et l'effet de l'application d'un champ magnétique observés dans ces matériaux.

Plus en détail, nous avons considéré que chaque site possède deux orbitales, l'une fortement localisée sur son site, l'autre interagissant fortement avec ses voisines les plus proches. Le système possède autant d'électrons que d'orbitales moins un certain nombre égal au nombre de trous choisis. Les déterminants présentant une double occupation d'une orbitale ainsi que ceux dans lesquels chaque orbitale fortement localisée ne contient pas un électron n'ont pas été pris en compte. Les interactions prises en compte sont le transfert électronique  $t$  et le couplage magnétique  $J$  impliquant les électrons des orbitales plus proches voisines interagissant fortement entre elles et le couplage magnétique  $K$  entre électrons d'un même site.  $t$  a été pris comme référence des énergies (de l'ordre de 1eV dans des matériaux à DE de type nickelates) et une large gamme de valeur de  $K$  et  $J$  a été étudiée de façon à couvrir l'ensemble des valeurs expérimentales observées.  $K$ , lié à l'intégrale d'échange direct sur chaque site, est fortement ferromagnétique alors que  $J$  est d'intensité nettement plus faible et antiferromagnétique. Les résultats ont été obtenus par une diagonalisation complète des matrices représentatives des systèmes contenant un ou plusieurs trous dans des chaînes contenant jusqu'à treize sites (vingt-six orbitales).

La principale originalité de ce travail a été de considérer des valeurs réalistes de  $K$  ( $0.4|t| \leq K \leq |t|$ ) alors qu'il était jusque-là considéré comme très grand ( $K \geq 10|t|$ ). Nous avons mis en évidence l'importance des configurations non-Hund (issues d'un singulet local) sur les états de basse énergie.

Concernant l'extension des polarons (zone ferromagnétique dans laquelle le trou se délocalise), nous avons montré que pour des valeurs réalistes des paramètres microscopiques, un trou tend

à aligner ferromagnétiquement les spins de trois à quatre sites soit de cinq électrons à sept électrons, que la taille du polaron n'est que peu affectée par la présence d'un autre trou et surtout que ce résultat n'est pas dépendant du nombre de sites que contient le système.

La délocalisation électronique, qui peut être reliée à la conductivité électrique, est fortement dépendante de l'ordre magnétique du système. Elle est minimale pour des états correspondant au couplage antiferromagnétique des polarons et qui peuvent être décrits par un hamiltonien de type Heisenberg entre ces polarons. Dans le bas du spectre, ce sont des états de multiplicité de spin assez faible. Les états les plus susceptibles de faire chuter la résistivité obéissent à une physique différente pour laquelle la probabilité de trouver proches deux trous est nettement plus importante. Ces états ont une multiplicité de spin plus grande que les premiers états. Ainsi, nous avons pu expliquer simplement l'augmentation de la conductivité électrique lors de l'application d'un champ magnétique par la stabilisation due au champ des états de S élevé.

Le travail de Roland présenté ici a fait l'objet de deux articles, cette partie du travail de Corentin a donné lieu à un article, Vijay a publié avec moi un article sur le sujet, deux autres sont en cours de rédaction.

R. Bastardis, N. Guihéry, N. Suaud, C. de Graaf, *Competition between double exchange and purely magnetic Heisenberg models in mixed valence systems : Application to half-doped manganites*, **J. Chem. Phys.**, 194708, 125 (2006) ;

R. Bastardis, N. Guihéry, N. Suaud, *Relation between double exchange and Heisenberg model spectra : Application to the half-doped manganites*, **Phys. Rev. B**, 132403, 75 (2007).

C. Boilleau, N. Suaud, R. Bastardis, N. Guihéry, J.P. Malrieu "Possible use of DFT approaches for the determination of double exchange interactions." **Theo. Chem. Accounts**, 231, 126 (2010).

V. Chilkuri, N. Suaud, N. Guihéry, « *High-Spin Chains and Crowns from Double-exchange Mechanism* », *Crystals*, **6**, 39 (2016).

## 5.3 Magnétisme de complexes de métaux de transition pontés par des ligands organiques

Deux articles dont je suis co-auteur concernent l'étude des propriétés magnétiques de complexes de métaux de transitions pontés par des ligands organiques.

Le premier a porté sur les résultats obtenus par Thibault Térencio lors de son stage de Master 2. Outre des chercheurs du LCPQ, ce travail a impliqué Carmen Calzado de l'Université de Séville et un expérimentateur du CEMES, Jacques Bonvoisin. La question, amenée par les expériences de ce dernier sur des complexes du ruthénium reliés par de longs ponts organiques, était de comprendre l'origine de la communication entre les spins des ruthéniums à si longue portée. À partir de calculs sur des molécules modèles, nous avons pu quantifier le rôle relatif des divers mécanismes à l'œuvre et montrer l'importance de la polarisation de spin. Tous les détails sont dans :

T. Térencio, R. Bastardis, N. Suaud, D. Maynau, J. Bonvoisin, J.P. Malrieu, C.J. Calzado, N. Guihéry, *Physical analysis of the through-ligand long-distance magnetic coupling : spin polarization versus Anderson mechanism*, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 12314, 13 (2011).

Le second article a été fait en collaboration avec nos collègues de l'Université de Tarragone

autour du travail de thèse de Zahra Tabookh qui est venue passer quelques mois au LCPQ. Le but était de comprendre l'origine de la différence de conductivité entre deux complexes selon que le métal impliqué est un nickel ou un platine appartenant pourtant au même groupe, la conductivité du complexe du Pt étant 1000 fois plus grande que celle du complexe du Ni. Des calculs de fragments de différente taille couplés à des calculs DFT périodiques ont permis de montrer que la répulsion électrostatique entre les dimères que présentent ces systèmes est de l'ordre de 3 fois plus grande dans le cas du Ni, bloquant ainsi le transfert électronique entre dimères et donc la conductivité. Retrouvez les détails de ce travail dans :

Z. Tabookht, X. López, C. de Graaf, N. Guihéry, **N. Suaud**, N. Benamor, *Rationalization of the behavior of  $M_2(CH_3CS_2)_4I$  ( $M = Ni, Pt$ ) chains at room temperature from periodic DFT and ab initio cluster calculations*, **J. Comput. Chem.**, 1748, 33 (2012).

## 5.4 Travaux singuliers

Trois de mes articles correspondent à des travaux singuliers qui ne s'inscrivent pas dans mes principaux thèmes de recherche.

Le premier concerne des molécules constituées d'atomes d'azote formant des cycles à 6, saturés par les hydrogènes dans le cas des systèmes finis. Une étude basée sur des calculs CASPT2 et DFT pour des systèmes finis et uniquement sur des calculs DFT pour un système étendu a été menée. Nous avons optimisé la géométrie de ces systèmes et nous sommes intéressés à leur contenu énergétique. Nous avons mis en évidence l'importance de la qualité du jeu de bases atomiques. Plus de détails peuvent être trouvés dans l'article ci-dessous :

B. Corretja, S. Evangelisti, **N. Suaud**, *A theoretical study of saturated  $sp^3$  Nitrogen rings*, **J. Mol. Struct. :Theochem**, 9, 863 (2008).

Le second porte sur des travaux menés en collaboration avec le groupe MAD du LCPQ. Mon rôle a consisté à fournir les calculs les plus précis possibles de type CASPT2 sur des dimères cationiques de benzène et de pyrène. Le but de cette étude est de valider le modèle « extended DFTB-CI » développé par mes collègues quant au calcul de l'énergie tant de l'état fondamental que des premiers états électroniques excités de ces molécules mais aussi de la force d'oscillateur des transitions correspondantes. Cette méthode extrêmement peu coûteuse en ressources informatiques permet d'étudier des systèmes beaucoup gros qui intéressent la communauté des chercheurs en astrophysique. Pour plus de précision, voir :

L. Dontot, **N. Suaud**, M. Rapacioli, F. Spiegelman, *An extended DFTB-CI model for charge-transfer excited states in cationic molecular clusters : model studies against ab initio calculations in small PAH clusters*, soumis à **Phys. Chem. Chem. Phys.**

Le dernier est en cours de rédaction. Il porte sur les propriétés physiques d'agrégats  $(AO_2)_n$ , où A est un alcalin et les oxygènes sont sous forme de molécules superoxyde  $O_2^-$ . Ma contribution porte sur l'évaluation de l'intensité du couplage magnétique entre entités  $O_2^-$ . Ce travail se fait en collaboration avec un groupe de physiciens de Vitoria en Espagne.

## Theoretical Design of High-Spin Polycyclic Hydrocarbons

Georges Tinquier, Nicolas Suaud, and Jean-Paul Malrieu\*<sup>[a]</sup>

**Abstract:** High-spin organic structures can be obtained from fused polycyclic hydrocarbons, by converting selected peripheral HC(sp<sup>3</sup>) sites into H<sub>2</sub>C(sp<sup>2</sup>) ones, guided by Ovchinnikov's rule. Theoretical investigation is performed on a few examples of such systems, involving three to twelve fused rings, and maintaining threefold symmetry. Unrestricted DFT (UDFT) calculations, including geometry optimizations, confirm the high-spin multiplicity of the ground state. Spin-density distributions and low-energy spectra are further

studied through geometry-dependent Heisenberg–Hamiltonian diagonalizations and explicit correlated ab initio treatments, which all agree on the high-spin character of the suggested structures, and locate the low-lying states at significantly higher energies. In particular, the lowest-lying state of

**Keywords:** density functional calculations • high-spin polycyclic hydrocarbons • magnetic properties • Ovchinnikov's rule

lower multiplicity is always found to be higher than *kT* at room temperature (at least ten times higher). Simplification of the ferromagnetic organization on sets of semilocalized non-bonding orbitals is proposed. Molecular architectures are thus conceived in which the ferromagnetically-coupled unpaired electrons tally up to one third of the involved conjugated carbons. Connecting such building blocks should provide bidimensional materials endowed with robust magnetic properties.

### Introduction

Magnetic properties of materials have received intense attention, both as an intellectually challenging problem, and for their technical potentialities. Ferromagnetism was initially the privilege of metallic lattices or metal oxides until coordination chemistry provided molecular complexes with paramagnetic ground states, and the possibility of high-spin multiplicity.<sup>[1a]</sup> Later on, the possibility to arrange these complexes into 1D, 2D, or 3D lattices with ferromagnetic or ferrimagnetic order has been investigated and achieved.<sup>[6–8]</sup> Magnetic materials involving metallic centers, as spin carriers, present fascinating properties: High-*T<sub>c</sub>* superconductors are obtained by doping spin lattices;<sup>[9,10]</sup> other systems exhibit colossal magneto-resistance.<sup>[11–13]</sup> Lattices of organometallic complexes, such as Prussian-blue analogs, present bistability with hysteresis, and offer the possibility to behave as information bits.<sup>[6a]</sup> Similar properties may be obtained at

the molecular or cluster scale as in single-molecule magnets.<sup>[17,18]</sup> The question we would like to raise from the present work and forthcoming ones concerns the possibility to conceive metal-atom free, purely organic analogues of these materials.

The conception of high-spin organic molecules has a rather long history and contains significant successes. The most popular stable organic radicals are the nitroxide radicals, and tentative ferromagnetic couplings of polyradicals of this type have been proposed.<sup>[19,20]</sup> With pure conjugated hydrocarbons, one strategy consists in coupling either triplet ground-state carbenes or –CH– sites through conjugated bridges, such as *meta*-connected benzene rings (note that *meta*-ylene has a triplet ground state).<sup>[21–23]</sup> On these grounds, Rajca et al. conceived, synthesized, and characterized ferromagnetic assemblies of one-half spin free radicals that achieve quite sizeable total moments.<sup>[24–30]</sup> Although most of these molecular architectures are dendrimeric and have limited sizes, these authors have opened a rather fascinating domain, encompassing spintronics and nonlinear optical responses.<sup>[31]</sup>

The present work proposes organic paramagnetic molecules with both a high-multiplicity ground state and high spin nucleidity, or high density of ferromagnetically coupled unpaired electrons—one unpaired electron for three conjugated carbon atoms.<sup>[32]</sup> Rather than being polyradicals with

unpaired electrons located on well-identified sites, these molecular systems all exhibit several parallel spins on the same conjugated frame, without possible localization in definite and separated regions.

The principle of this conception is presented below. It is based on the vision of  $\pi$  electrons, as an assembly of spins, ruled by a Heisenberg–Hamiltonian with inter-site antiferromagnetic coupling. Starting from fused aromatic hydrocarbons with a singlet or doublet ground state, high total-spin multiplicity is created or enhanced by changing the hybridization of appropriate peripheral carbons from sp<sup>2</sup> into sp<sup>3</sup>, that is, by changing selected peripheral CH groups into CH<sub>2</sub> groups. The qualitative predictions are put to the test by using computations at both ab initio level and by using semiempirical Hamiltonians. Ground-state spin multiplicities, spin densities, and vertical transition energies to states of lower spin multiplicity are also addressed. Moreover, we discuss these results and outline the strategy to be followed in conceiving ferromagnetic assemblies of the proposed organic units, which will be the objective of forthcoming work.

### Qualitative conception from fused polyaromatic molecules

*Ovchinnikov's rule and the coloring problem:* The  $\pi$ -electron population of a conjugated hydrocarbon can be seen as an assembly of  $S = 1/2$  spins. This sounds paradoxical, as these populations are usually considered to be highly delocalized (a nearly metallic half-filled band system), however the magnetic descriptions are estimated to be relevant only in strong-correlation limits for which the electronic repulsion is large and severely restricts the fluctuation of the electronic population close to its mean value—in our case one  $\pi$ -electron per carbon. When this is valid, the leading valence-bond (VB) space configuration is the neutral one. Playing only with the spin distributions on different sites, the possible antiferromagnetic (AF) spin exchanges between adjacent spin carriers come from weak delocalization effects, which introduce some influence on ionic VB structures that are coupled with different neutral spin distributions.

We therefore face two models for half-filled bands. One is the independent-particle approximation, as encountered in the Hückel picture, the Hartree–Fock method, or the Kohn–Sham version of the density functional theory (DFT). The other one is the Heisenberg Hamiltonian, which only considers on-site spins. The domains of applicability of these models are not mutually exclusive, because a same system of electrons can be treated from both entries, as illustrated in conjugated hydrocarbons.

In these systems, the ratio of the absolute value of the hopping integral *t*, moving the electrons from one site to its adjacent one, to the effective on-site repulsion *U*, that is, the energy difference between neutral and ionic VB structures, is around 0.7, which pushes them preferably to the strong-delocalization side. Nevertheless, the magnetic description proved to be relevant and able to furnish qualitative and quantitative information.<sup>[33–35]</sup> A geometry-dependent Heisenberg Hamiltonian has been developed from ab initio cal-

culations on the ground state and the low-lying triplet state of ethylene.<sup>[36]</sup> Applied to conjugated hydrocarbons, it proved capable of predicting ground-state and excited-state geometries, energies, and rotational barriers.<sup>[37]</sup> Under the label MMVB (molecular mechanics with valence-bond), the model has been extensively exploited by Robb et al. on photochemical processes of conjugated hydrocarbons.<sup>[38–41]</sup>

A qualitative consequence of this magnetic view is the possibility to predict ground-state spin multiplicities. As inter-site exchange is antiferromagnetic, the lowest-energy spin distribution avoids as much as possible, spin frustrations between adjacent sites. The determinant of lowest energy, associated to the largest coefficient in the ground-state wavefunction, is the one in which each atom bearing an  $\alpha$  spin is surrounded by adjacent  $\beta$  spins, and reciprocally. This distribution offers the possibility for inter-site delocalization through electron hopping on each chemical bond (spin exchange), whereas no delocalization can occur between two parallel spins located on adjacent atoms, owing to the Pauli principle. A distribution insuring spin alternation on all bonds is always possible except when odd-membered rings are present in the molecular graph. All other systems, open chains, branched systems, four- and six-membered rings and their combinations, are called “alternant” by chemists, and “bipartite” by physicists. A coloring feature characterizes them, associating a given color to any starting atom, then a different color on its first neighbors and so on, two atoms of the same color are never first neighbors—the definition of a chromatic index of two.

The most-alternant spin distribution does not necessarily correspond to  $M_s = 0$  (even number of sites), or  $M_s = 1/2$  (odd number of sites), and may exhibit more  $\alpha$  than  $\beta$ , as illustrated below. As it is energetically favored, Ovchinnikov has speculated that the ground-state total spin is given by the difference between the number of sites of different colors ( $S = 1/2 |N_\alpha - N_\beta|$ ), resulting in a spin-multiplicities singlet when  $N_\alpha = N_\beta$ , a doublet when  $N_\alpha = N_\beta + 1$ , a triplet when  $N_\alpha = N_\beta + 2$ , and so on.<sup>[46,49]</sup> As far as planar alternant conjugated hydrocarbons are concerned, there is no counterexample to this rule.<sup>[49]</sup> For non-alternant frames, its exploitation may turn ambiguous, in a context of singlet–triplet bistability.<sup>[46,49]</sup>

*Application to fused polyaromatic hydrocarbons:* Benzene, naphthalene, anthracene, and larger polycyclics have a singlet ground state for which  $N_\alpha = N_\beta$ . The nature of the ground state does not change if a second rank of hexagons is added to the first one, keeping a same number of hexagons in the two ranks, and any number of superposed ranks. Taking a *z* axis perpendicular to the ranks, the *z* coordinate of the atoms will be 0, *r*1/2, 3*r*/2, 2, (*r*2+1/2)*r*, and so on (see Scheme 1), the atoms of a same *z*, keeping the same color, and colors changing between closest *z*. To create imbalance between  $N_\alpha$  and  $N_\beta$ , different ranks of hexagons must have different lengths. This can be fulfilled by adding an hexagon on top of naphthalene, giving the phenalene radical (**1a** in Scheme 2).<sup>[50]</sup> characterized by its  $D_{2h}$  symmetry, odd

[a] Dr. G. Tinquier, Dr. N. Suaud, Dr. J.-P. Malrieu  
Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques  
(CNRS, UMR-5626), IRSAMC  
Université Paul-Sabatier, 31062 Toulouse Cedex (France)  
E-mail: tinquier@irsamc-ups-tdc.fr

DOI: 10.1002/cphc.201100311

# Designing Magnetic Organic Lattices from High-Spin Polycyclic Units

Georges Tinquier, Nicolas Snaud, Nathalie Guiney, and Jean-Paul Mairieu<sup>\*[a]</sup>

This work addresses the conception of purely organic magnetic materials by properly bridging high-spin polycyclic hydrocarbons A and B, through covalent ligands L. The strategy varies two degrees of freedom that govern the magnetic character of the A–L–B sequence, namely, the bridge response to spin polarization and the relative signs of spin density on carbon atoms to which the bridge is attached. Topological prescriptions based on Ovchinnikov's rule are proposed to predict ground-state spin multiplicities of various A–L–B sets. The rele-

vance of these guiding principles is essentially confirmed through DFT calculations on dimers connected by conjugated bridges. The transferability of inertunt magnetic couplings to larger assemblies is further checked, the building blocks tending to maintain their high-spin character whatever the environment. Such local designs open the way to periodic lattices of ferromagnetic, antiferromagnetic, ferrimagnetic, or paramagnetic materials.

## 1. Introduction

Molecular magnetism mainly occurs in inorganic chemistry. Owing to atomic preferences for parallel spin alignments—that is, Hund's rule—mononuclear transition-metal complexes exhibit high-spin ground states as soon as the metal ions have several unpaired electrons. In recent decades, coordination chemistry has developed numerous strategies to assemble these high-spin units, leading to materials with fascinating properties, such as molecular magnetism,<sup>[1]</sup> spin-crossover phenomena,<sup>[2]</sup> superconductivity,<sup>[3]</sup> magnetoresistive effects,<sup>[4]</sup> etc. In the domain of pure magnetism, the study of the physical factors that govern the magnetic coupling between magnetic ions in polynuclear complexes has received a lot of attention from both experimentalists and theoreticians.<sup>[5]</sup> This knowledge has widely been exploited in the rational design of 1D, 2D, or 3D ferromagnetic lattices.<sup>[6]</sup> One of the most successful strategies led to the conception of ferrimagnetic architectures, in which high-spin metallic ions are antiferromagnetically coupled to low-spin magnetic ions, resulting in an overall parallel alignment of the high spins.<sup>[7]</sup>

Less attractive and dramatic magnetic properties of organic molecules have also received constant attention.<sup>[8]</sup> While most studies have concerned single radicals, such as nitroxyd<sup>[9]</sup> or verdazyl,<sup>[10]</sup> pure hydrocarbon polyradicals have also been addressed, such as *meta*-xylylene, which has a triplet ground state,<sup>[11]</sup> spin-polarization effects, which may drive non-zero-spin ground states, have also been put to use in the conception and synthesis of assemblies of *meta*-xylylene units with high-spin ground states.<sup>[12]</sup> Spectacular architectures with spins of up to  $S = 80$  were obtained by Rajcch et al., although in the context of dendritic structures that could not lead to periodic lattices.<sup>[13]</sup>

New organic polyradicals have recently been proposed from fused polycyclic hydrocarbons.<sup>[14]</sup> While magnetic units may involve conjugated  $sp^2$ -carbon atoms only, large-spins units

could be achieved by saturating properly chosen peripheral carbon atoms. Adding one hydrogen to such carbon atoms changes their hybridization from  $sp^2$  to  $sp^3$  and removes one electron from the  $\pi$  system, while essentially maintaining the planarity of the carbon skeleton. Ovchinnikov's rule<sup>[15]</sup> is used to select the centers to be saturated to give higher spin multiplicity, as already proposed by this author in his pioneering work. This rule applies to alternating hydrocarbons, in the context of a chromatic index of two: when the number of carbon atoms associated with the two colors is different, the ground-state multiplicity is given by their difference plus one. By using this simple logic, various architectures were designed and theoretically studied to confirm the ground-state high-spin character and to assess excitation energies to lower-spin excited states.<sup>[16]</sup>

The purpose of the present paper is to use these high-spin units as building blocks in the conception of purely organic 1D or 2D magnetic lattices. Depending on the nature and size of the connecting bridges, and on the connected atoms of the magnetic units, different overall behavior can be expected in antiferro-, ferro-, or ferrimagnetic spin arrangements.

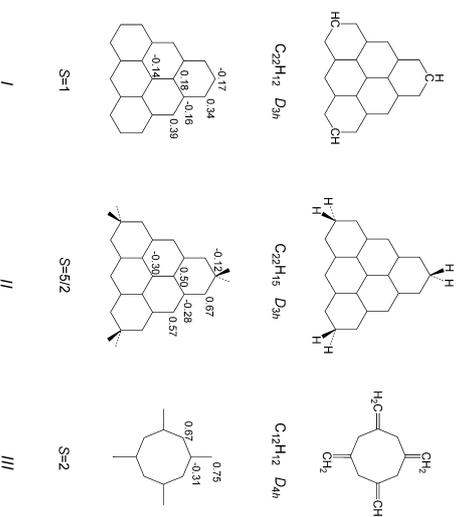
The paper is organized in three sections. The bottom-up strategy is presented in Section 2, which recalls the conception of our high-spin magnetic building blocks (2.1), examines the physical factors governing the magnetic coupling between remote unpaired electrons (2.2), and proposes appropriate chemical bridges (2.3). Section 3 scrutinizes various couplings of high-spin unit pairs through explicit computations, defined in (3.1), and the results of which are commented in (3.2). Section 4

will address various points of discussion such as structural variations (4.1, 4.2) or transferability issues (4.3), and will suggest routes to future investigations (4.4).

## 2. Outline of the Strategy

### 2.1. High-Spin Building Blocks

Small conjugated hydrocarbons possessing both high-spin ground states and high symmetry are interesting units for building periodic lattices. Using Ovchinnikov's rule as a guide for designing magnetic organic compounds, we proposed several such units that meet these conditions.<sup>[16]</sup> Among them, two six-ring triangular molecules I and II (see Figure 1) of  $D_{3h}$



**Figure 1.** The three high-spin building blocks used in this study, with corresponding ground-state spin densities calculated at the UB3LYP/6-311G\*\* level.

symmetry seem appropriate to generate triangular or hexagonal lattices, such as modified graphene lattices.<sup>[16]</sup>

Unit I is the purely conjugated triangulene.<sup>[17]</sup> This fused polycyclic hydrocarbon has a triplet ground state, the first excited singlet state lying 0.76 eV higher in energy according to *ab initio* calculations.<sup>[16]</sup> Unit II is obtained by saturating the three carbon atoms at the apices of I, it has the unpaired electrons and has a sextet ground state; the transition energy to the lowest excited quartet state is calculated to be around 0.54 eV. Within the simple Hückel model, an interesting feature of this unit is its similarity to a  $d^6$  metal ion since its five singly occupied orbitals are split into two sets, which is reminiscent of the  $t_{2g}$  and  $e_g$  sets at transition-metal centers in an octahedral environment. In II, three of these orbitals occupy separately peripheral pentadienyl units, the two other are essentially located on the central trimethylene–methane moiety. Spin-density distributions calculated at the unrestricted density

functional theory (UDFT) level are given in Figure 1 for both units. In I, notice the significant negative spin density on carbon atoms located at the three CH apices, in contrast with the overall positive spin density. This is due to the internal spin polarization of the  $\pi$  system. In contrast, all unsaturated conjugated peripheral (CH) atoms in unit II have a positive spin density. We will take advantage of this peripheral-site difference. Endowed with threefold symmetry, building blocks I and II may lead to triangular or hexagonal lattices. Open to square lattices, a third building block with fourfold symmetry, III, was also studied; this unit was obtained by adding four extraacyclic methylens to a cyclooctatetraene ring, giving a tetramethylenecyclooctatetraene system (TMCO)<sup>[18]</sup>. Its quintet ground state has a planar  $D_{6h}$  geometry, with spin densities reported in Figure 1.<sup>[20]</sup>

The excitation energy to the triplet lowest excited state is calculated to be 0.71 eV (DDCI level)<sup>[18]</sup>—a value in the same order of magnitude as that in I and II. To avoid steric conflicts when unfavorable C–H...H–C situations arise, two stratagems are used. As in our previous work,<sup>[16]</sup> one consists of replacing the colliding hydrogen atoms by a methylene bridge, C–CH<sub>2</sub>–C. Because the added methylene group is perpendicular to the main conjugated frame, this has little effect on the electronic properties of the frame, apart from weak hyperconjugation effects, while maintaining its full planarity. The second stratagem consists of substituting peripheral CH groups by isoelectronic nitrogen atoms. Essentially, this substitution weakly affects the magnetic properties of the building blocks, such as spin distribution and transition toward the first excited state.<sup>[21–23]</sup>

### 2.2. Physical Factors Governing Magnetic Coupling

Given two unpaired electrons occupying orthogonal orbitals  $\psi(A)$  on site A and  $\psi(B)$  on site B, three main factors govern the sign of the magnetic coupling, namely, direct exchange, kinetic exchange, and spin polarization of doubly occupied orbitals:

- 1) The  $K_{AB}$  direct-exchange integral is always positive and favors ferromagnetic coupling. It is large when the two orbitals present important "differential overlap", that is, if they both have significant amplitude in some regions of space. As expected, this integral decreases rapidly with the distance between the two sites.

[a] Dr. G. Tinquier, Dr. N. Snaud, Prof. N. Guiney, Dr. J.-P. Mairieu

Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques (CNRS-UMR650) IISAMC, Université Paul-Sabatier (Toulouse III) 31062 Toulouse Cedex, France  
E-mail: mairieu@isamc-ups-tlse.fr

3020



© 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH &amp; Co. KGaA, Weinheim

ChemPhysChem 2011, 12, 3020–3036

ChemPhysChem 2011, 12, 3020–3036

© 2011 Wiley-VCH Verlag GmbH &amp; Co. KGaA, Weinheim

www.chemphyschem.org

3021

## Competition between double exchange and purely magnetic Heisenberg models in mixed valence systems: Application to half-doped manganites

Roland Bastardis,<sup>a)</sup> Nathalie Guilhaeny, and Nicolas Suard  
*Laboratoire de Physique Quantique, IRSAMC/UMR5626, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne,  
 F-31062 Toulouse Cedex 4, France*

Coen de Graaf

*Instituto Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA), Passegüer Lluis Companys 23, 08010, Barcelona,  
 Spain*

(Received 23 June 2006; accepted 4 October 2006; published online 17 November 2006)

A truncated Hubbard model is developed for the description of the electronic structure of odd-electron TM– $L$ –TM units (TM=transition metal and  $L$ =ligand). The model variationally treats both the double exchange and purely magnetic Heisenberg configurations. This Hubbard model can either be mapped on a purely magnetic Heisenberg model in which the bridging oxygen is also magnetic or on a double exchange model owing to the hybridization of the magnetic and ligand orbitals. The purely magnetic Heisenberg model is analytically solved in the general case of two metals (having  $n$  magnetic orbitals) bridged by a magnetic oxygen. The comparison of the analytical expressions of the Heisenberg energies to those of the double exchange model reveals that the two model spectra are identical except for one state which does not belong to the model space of the double exchange Hamiltonian. Consequently, the fitting of the model spectra to accurate *ab initio* spectra does not discriminate between the physically different models. These concepts are illustrated for the Mn–O–Mn unit (or Zener polaron) found in the half-doped manganite  $\text{Pn}_0\text{C}_{40}\text{AlMnO}_3$ . It is shown that in the present case the projections of the *ab initio* ground state wave function onto both model spaces are almost identical provided that one uses properly localized orbitals, proving that the magnetic description of the Zener polaron and the double exchange viewpoint of the electronic structure are equally valid. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2375119]

### 1. INTRODUCTION

A versatile approach to unravel the complex nature of strongly correlated materials proceeds through the determination of accurate effective Hamiltonians. The parameters that define these Hamiltonians can often be extracted with reasonable accuracy from spectroscopic data, but in many cases experimental data are not conclusive and independent measures of the electronic structure parameters are necessary. At the moment, the embedded cluster approach offers the most reliable theoretical method to define the effective Hamiltonians. It consists of the calculation of correlated  $M$ -electron wave functions in a molecular complex or a small fragment of a material embedded in the adequate crystal-like environment. Subsequently, interaction parameters are extracted using the effective Hamiltonian theory of Bloch and Horowitz.<sup>1</sup> The Bloch and Horowitz method involves the determination of a one-to-one correspondence between the exact Hamiltonian spectrum and the effective Hamiltonian spectrum.

The extraction of the parameters can be performed (i) from the single spectrum by expressing the effective interactions in terms of energy spacings or (ii) using both the spectrum and wave function projections onto the model space

when the number of parameters is larger than the number of energy differences and additional equations are required. In both cases, wave functions are used to control the procedure since only those states that have a large projection onto the model space can be correctly reproduced by the effective Hamiltonian. When the effective interaction extraction is equivocal, the norm of the projected vectors can also be used in order to discriminate between the appropriateness of the different modelings.

The present paper compares the double exchange and purely magnetic Heisenberg models in bimetallic fragments of a general local structure of TM–O–TM, where TM is a transition metal and O is the bridging oxygen ligand (other bridging ligand could of course also be considered). This unit is a very common building block in transition metal oxides such as the perovskite cuprate and manganite structures. It also appears in ladder materials as  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  and  $\alpha$ - $\text{NaVO}_2$ . Many local electronic structure parameters can be extracted from this unit, e.g., magnetic coupling ( $J$ ) and intersite hopping ( $t$ ) parameters but also the on-site repulsion ( $U$ ) and direct exchange ( $K$ ) parameters have been determined from this bimetallic unit.

The ionic model is commonly taken as starting point for theoretical studies of transition metal oxides. In many cases it is a reasonable assumption to consider the oxygens in the lattice as closed-shell  $\text{O}^{2-}$  ions. There are, however, impor-

tant exceptions to this rule. A recent example is the spin ladder vanadate  $\alpha$ - $\text{NaVO}_2$ . The electronic ground state of this compound has recently been proposed to consist of  $V(3d^1)-\text{O}(2p^2)-V(3d^1)$  magnetic units instead of the electronic configurations based on the ionic model ( $Y^{4+5s^2}-\text{O}^{2-}-Y^{4+5s^2}$  or  $Y^{4+}-\text{O}^{2-}-Y^{5+}$ ).<sup>2,3</sup> A similar situation can be found in the half-doped manganites, where double exchange configurations ( $\text{Mn}^{3+5s^2}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+5s^2}$ ) compete with charge-ordered configurations ( $\text{Mn}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ ) and so-called magnetic or Heisenberg configurations ( $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{1-}-\text{Mn}^{3+}$ ).<sup>4,5</sup> Even in the cuprates, where the situation is not so extreme as in the vanadate, the oxygen ion cannot be considered as a simple inert spectator ion and the oxygen-to-metal charge transfer effect plays an important role in the electronic structure of these compounds.

Generally speaking, if the number of correlated electrons is odd and the oxygen charge is between 1 and 2, two formal electronic structures are in competition. Firstly, there is a mixed valence electronic structure resulting from the resonance between  $\text{TM}(d^n)-\text{O}^{2-}-\text{TM}(d^{n-1})$  and  $\text{TM}(d^{n-1})-\text{O}^{2-}-\text{TM}(d^n)$  configurations, where  $\text{TM}(d^n)$  indicates that TM has  $n$  unpaired electrons in its  $d$  orbitals. A double exchange mechanism occurs if the metal has several open shells. The electron transfer  $t$  between the metals implies the two metal-centered orbitals having the largest overlap through the oxygen ligand, i.e., these two orbitals are left or right localized with large tails on the oxygen bridge. The other unpaired electrons are essentially localized on the metal  $d$ -like orbitals and interact through a magnetic exchange integral  $J$  leading to a Heisenberg contribution in the limit of an infinite atomic Hund coupling. Secondly, there is the  $\text{TM}(d^n)-\text{O}^{1-}-\text{TM}(d^n)$  electronic configuration where the oxygen is magnetic and the purely magnetic model of Heisenberg type rules the interactions between the unpaired electrons localized on the atoms in the magnetic unit. Each metal interacts with the bridging oxygen through an exchange integral  $J_1$  while  $J_2$  parameterizes the exchange integral between the metals.

Two conceptually different model Hamiltonians may be considered to describe the low-energy physics of the TM–O–TM unit with an odd number of electrons. The model space of the Heisenberg Hamiltonian contains the above-mentioned magnetic configuration and treats the double exchange configurations among others in a perturbative way. The most commonly applied double exchange Hamiltonians restrict the model space to the resonant structures of the double exchange configurations and add perturbatively the antiferromagnetic interaction between the localized electrons.<sup>6,10</sup> The effect of atomic non-Hund states,<sup>11</sup> or a combination of both secondary effects,<sup>12</sup> None of these double exchange models considers the magnetic configuration. Note, however, that the magnetic and double exchange configurations are coupled through the hopping integral  $t_{\mu\nu}$  between the metals and the bridging oxygen which is expected to be large in materials where charge transfer effects are large.

This could easily result in such a large antiferromagnetic interaction  $J_1$  that the perturbative treatment of the double exchange configurations in the Heisenberg model becomes

questionable, and the double exchange model becomes completely irrelevant. In this paper we derive a Hubbard-type Hamiltonian that considers a variational treatment of all the important electronic configurations, and hence, avoids the shortcomings of the Heisenberg and double exchange models in the description and analysis of the physics of the odd-electron TM–O–TM unit. In the analysis of the relations between the three models, it will be shown that although the Heisenberg and double exchange models are conceptually completely different, their spectra are strictly identical. Using a truncated Hubbard model, the analytical relation between the parameters that define the two models will be analyzed from a physical point of view. Finally, the question of how to decide which Hamiltonian is most appropriate to describe the physics of the system will be addressed. For this purpose, we compare the amplitudes of the projections of the exact Hamiltonian wave function onto the three corresponding model spaces.

As test system, we use the Mn–O–Mn unit present in the  $\text{Pn}_0\text{C}_{40}\text{MnO}_3$  manganite. This material is related to the half-doped manganites which present particularly rich phase diagrams that are not yet fully understood. The  $\text{Pn}_0\text{C}_{40}\text{MnO}_3$  manganite crystal structure determined by Drouot-Alahiane *et al.*<sup>13</sup> suggests the trapping of electrons within pairs of equivalent Mn sites (so-called Zener polarons) involving a local Zener polaron double exchange mechanism.<sup>13</sup> In this picture, the seven unpaired electron electronic structure  $\text{Mn}^{3+5s^2}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{3+5s^2}$  results from a spin-dependent delocalization of the extra electron between the two Mn ions. Recent *ab initio* studies<sup>7,8,14</sup> pointed out the importance of charge transfer configurations in the ground state wave function. These electronic configurations are consistent with nine unpaired electrons and correspond to dominant  $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{1-}-\text{Mn}^{3+}$  wave functions. The comparison between different models adapted to the description of the polaron physics has shown that the spectra optimized for the eight states spanned by both the Giredd-Papethymiou double exchange and the Heisenberg Hamiltonians were identical.<sup>8</sup> Therefore, this compound appears to be particularly adequate to illustrate the here-presented discussion.

The next section describes the three different models and demonstrates the identity of the spectra of the standard Giredd-Papethymiou double exchange and Heisenberg models (Sec. II C). Section III B is devoted to the comparison of the *ab initio* spectra and ground state wave function) to the modeled ones. Then follows a discussion on the ability of the different models to reproduce accurately the physics of the Zener polaron in Sec. III C.

### II. THEORY

#### A. The double exchange model

The standard double exchange model is founded on the assumption that the low-energy spectrum can be reproduced by considering the metallic ions in their atomic ground states and two interaction parameters, namely, the hopping integral  $t$  of the extra electron between the two metal-centered orbitals and an overall Heisenberg exchange integral  $J$  between the electrons in the other open shells.

<sup>a)</sup>Electronic mail: bastardis@irsamc.uprs-tlse.fr

## Relation between double exchange and Heisenberg model spectra: Application to the half-doped manganites

Roland Bastardis, Nathalie Guiney, and Nicolas Staud  
*Laboratoire de Physique Quantique, IRSAMC/UMR5626, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne,  
 F-31062 Toulouse Cedex 4, France*

(Received 1 March 2007; published 17 April 2007)

Properties in manganites are often interpreted in terms of double exchange mechanism. A dimer of manganese sites bearing a hole is seen as a mixed valence entity ruled by a double exchange Hamiltonian. They can, however, be considered as ferromagnetic local units if the holes are localized on the bridging oxygen atoms as implicitly suggested by recent mean-field *ab initio* calculations. In the latter case, the physics is ruled by a Heisenberg Hamiltonian involving magnetic oxygen bridges. This Brief Report shows that the spectra resulting from the resolution of both models are *analytically identical*. This single resulting model spectrum accurately reproduces the spectrum of Zener polarons in  $\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$  manganite studied by means of explicitly correlated *ab initio* calculations. Since the physics supported by each model are different, the analysis of the exact Hamiltonian ground-state wave function should enable one to determine the most appropriate model. Actually, neither the spectrum nor the wave-function analysis brings any decisive arguments to settle the question.

DOI: 10.1103/PhysRevB.75.132403

PACS number(s): 75.30.Er, 71.27.+n, 75.10.Dg, 75.47.Lx

Strongly correlated materials have attracted the interest of chemists and physicists for their fascinating microscopic properties.<sup>1–3</sup> Adequate treatments of collective effects as well as the resolution of the microscopic origin of these properties are crucial to the understanding of these materials. Both require the determination of accurate effective Hamiltonians. In doped manganites as well as in many oxides, the various phase transitions occurring under doping are not fully understood. As well, relevant and quantitative effective Hamiltonians able to reproduce the microscopic order in the most complex phases are rarely available.

In half-doped manganites, the controversy between a charge ordered (CO) phase<sup>4,5</sup> and a Zener polaron<sup>6</sup> (ZP) order is the subject of many investigations in both experimental and theoretical areas. Recent *ab initio* calculations<sup>7</sup> have shown that charge, orbital, and magnetic orders strongly depend on the crystal structure. Both electronic orders (CO or ZP) are indeed compatible with theoretical results obtained for the two kinds (charge ordered or not) of crystal structures. However, many *ab initio* calculations<sup>7–9</sup> show an important O to Mn charge transfer, resulting in a localization of the holes on the bridging oxygens. This Brief Report focuses on the impact of the participation of the oxygen on the double exchange mechanism. For this purpose, we have considered the crystal determination of Ref. 6 where symmetric dimers ruled by a simple double exchange mechanism are invoked.

In a dimer of Mn ions (such as a Zener polaron), the double exchange mechanism induces a delocalization of the hole over the two Mn sites, resulting in a resonance between  $\text{Mn}^{3+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Mn}^{4+}\text{O}^{2-}\text{Mn}^{3+}$ . If the holes are localized on the bridging oxygen, the corresponding charge distribution suggests a dominant purely magnetic local order ( $\text{Mn}^{3+}\text{O}^{\cdot-}\text{Mn}^{3+}$ ) in which the dimers would be ferromagnetic entities involving an antiferromagnetic coupling between the magnetic oxygen and the high spin manganese centers. In the latter case, the model Hamiltonian which provides a relevant

Papayathymiou,<sup>13</sup> it is likely to describe configurations compatible with a  $M(d^{(n-1/2)})\text{O}^{2-}M(d^{(n-1/2)})$  mixed valence electronic structure resulting from a resonance between  $M(d^{(n)})\text{O}^{2-}M(d^{(n-1)})$  and  $M(d^{(n-1)})\text{O}^{2-}M(d^{(n)})$ , where  $n$  and  $n-1$  are the numbers of open shells on the two metallic centers. The model is based on the idea that the spectrum can be reproduced by considering the metallic ions in their atomic ground states and two effective interactions, namely, the hopping integral  $t$  of the extra electron between the two metal-centered orbitals and an overall Heisenberg exchange integral  $J$  between the electrons of the other open shells. The delocalization of the extra electron favors the highest spin state (of total spin  $S_{\text{tot}}$ ), while the exchange integral stabilizes the low and intermediate spin states for an overall antiferromagnetic contribution ( $J < 0$ ). In the particular case of a symmetric homonuclear bimetallic complex, the eigenvalues of the double exchange model are analytically known. This Hamiltonian generates two eigenstates for each value of the total spin  $S$ , the energies of which  $E^{\pm}(S, \pm)$  are given by the expression

$$E^{\pm}(S, \pm) = \pm \frac{t}{S_{\text{tot}} + 1/2} \left( S + \frac{1}{2} \right) - \frac{J}{2} [S(S+1) - S_{\text{tot}}^2 (S_{\text{tot}}^2 + 1)], \quad (1)$$

where the zero of energy is taken as the mean value of the highest spin state eigenstate.

If the electronic structure is dominated by  $M(d^n)\text{O}M(d^n)$  charge-transfer configurations, a Heisenberg Hamiltonian is expected to rule the physics of the system. Its specific form is  $\mathbf{H}^{\text{He}} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_0 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 - J_2 \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_2)$ , where  $J_2$  is the overall spin exchange interaction between the left ( $\mathbf{S}_1$ ) and right ( $\mathbf{S}_2$ ) metal spins and  $J_1$  the magnetic interaction between the metal and the oxygen ions. The Heisenberg model space is also built from products of atomic ground states. The  $\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_0)^2$  operator can be written as

$$\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2 + \mathbf{S}_0^2 + 2(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_0 + \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_2). \quad (2)$$

Replacing  $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$  by its expression as a function of  $\mathbf{S}^2$  and using  $\mathbf{S}^2 = \mathbf{S}_1^2 + \mathbf{S}_2^2$  and  $\mathbf{S}^2 \cdot \mathbf{S}_0 = \frac{1}{2}(\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2)$ , the Hamiltonian can be rewritten as

$$\mathbf{H}^{\text{He}} = -\frac{(J_1 - J_2)}{2} [\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_0^2 - \mathbf{S}_1^2] - \frac{J_2}{2} [\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2 - \mathbf{S}_0^2]. \quad (3)$$

Since the oxygen has only one unpaired electron, i.e.,  $S_0 = 1/2$ , the values of  $\mathbf{S}^2$  can only be  $S = 5 \pm \frac{1}{2}$  and an analytical expression of the eigenenergies of this symmetric trimer can be found:

$$E^{\text{He}}(S, \pm) = \frac{J_1 - J_2}{2} \left[ 1 \pm \left( S + \frac{1}{2} \right) \right] \frac{J_2}{2} [S(S+1) - \frac{1}{2} (S_{\text{tot}}^2 + 1)^2 - 1] - \frac{J_2}{2} (S_{\text{tot}}^2 + 1)^2 - 1, \quad (4)$$

where  $S_{\text{tot}}^2 = S_1^2 + S_2^2 + \frac{1}{4}$ . For the highest spin multiplicity state, only the  $E^{\text{He}}(S, -)$  root has a physical meaning since  $S'$  has the single value  $S' = S - \frac{1}{2}$ .

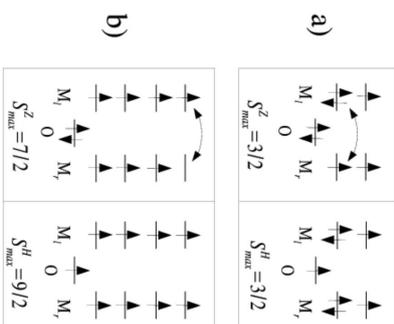


FIG. 1. Sample cases of electronic distributions (left, double exchange model; right, Heisenberg model) illustrating the two kinds of systems. In (a)  $n_H = n_M = n_O = n_H + 2$  (manganites).

In order to compare the two models, the same zero of energy must be used in Eqs. (1) and (4). The expression of the double exchange model zero of energy as a function of the Heisenberg model is

$$E_0 = \frac{J_1 - J_2}{2} \left[ S_{\text{tot}}^2 (S_{\text{tot}}^2 + 1) - \frac{1}{2} \left( S_{\text{tot}}^2 + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4} \right], \quad (5)$$

The relation between  $S_{\text{tot}}^2$  and  $S_{\text{tot}}^H$  is fixed by the number  $n_u$  of unpaired electrons in the two models ( $n_u^H$  and  $n_u^2$  for the Heisenberg and double exchange models, respectively). If  $n_u^H = n_u^2$ , then  $S_{\text{tot}}^H = S_{\text{tot}}^2$ . On the contrary, if  $n_u^H = n_u^2 + 2$ , then  $S_{\text{tot}}^H = S_{\text{tot}}^2 + 1$ . These two situations are illustrated in Fig. 1. The first one (schemes a) corresponds, for instance, to doped nickelates. The delocalized electron of the double exchange model (left scheme) jumps from a doubly occupied orbital toward a singly occupied one. The second situation (schemes b) is representative of half-doped manganites. The hopping electron of the double exchange model jumps from a singly occupied orbital toward the empty orbital of the other manganese.

The Heisenberg energies shifted by the mean value  $E_0$  of unpaired electrons become

$$E^{\text{He}}(S, \pm) = \pm \frac{J_1 - J_2}{2} \left( S + \frac{1}{2} \right) - \frac{J_2}{2} [S(S+1) - S_{\text{tot}}^2 (S_{\text{tot}}^2 + 1)]. \quad (6)$$

Thus, from comparisons between Eqs. (1) and (6), an important conclusion is that the energies of the two models are exactly the same if one replaces  $t$  and  $J$  by

$$t = \frac{1}{2} (J_1 - J_2) \left( S_{\text{tot}}^2 + \frac{1}{2} \right) \quad \text{and} \quad J = J_2. \quad (7)$$



# Rationalization of the Behavior of $M_2(\text{CH}_3\text{CS}_2)_4\text{I}$ ( $M = \text{Ni}, \text{Pt}$ ) Chains at Room Temperature from Periodic Density Functional Theory and Ab Initio Cluster Calculations

Zahra Taboohkt,<sup>[a]</sup> Xavier López,\*<sup>[a]</sup> Coen de Graaf,<sup>[a,b]</sup> Nathalie Guihéry,<sup>[c]</sup> Nicolas Snaud,<sup>[c]</sup> and Nadia Benamou<sup>[c]</sup>

The electrical conductivities and plausible charge-ordering states in the room temperature (rt.) phase for MMX chains  $[\text{Ni}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  and  $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  ( $\text{dta} = \text{CH}_3\text{CS}_2$ ) have been analyzed with periodic density functional theory (DFT) and correlated *ab initio* calculations combined with the effective Hamiltonian theory. Periodic DFT calculations show a more delocalized nature of the ground state in  $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  compared to  $[\text{Ni}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$ , which features a rather large energy gap between the occupied and empty bands, and charge polarized dimer units. A larger electrical conductivity for the Pt chain can be expected, especially because the Fermi level lies within a band with contributions from Pt and I orbitals. Electronic structure parameters extracted from *ab initio* cluster calculations show that the large difference between the observed conductivities at 300 K for Ni and Pt compounds, of 3 orders of magnitude, cannot be explained

from the parameters extracted from an embedded  $M_2(\text{dta})_4\text{I}_2$  dimer fragment alone. When tetramer fragments are considered, we observe that the interdimer transfer integral ( $t$ ) between neighboring  $M_2$  units connected by an iodine atom at correlated level is comparable in both chains. On the other hand, the energy to transfer an electron from a dimer to the neighboring one (Coulomb repulsion  $U$ ) is three times larger in the Ni compound with respect to the Pt chain, in line with the poor conductivity of the former. The electronic structure of the  $M_2(\text{dta})_4\text{I}_2$  fragment points to an alternate charge-polarization state for Ni and an average valence state for Pt when the rt. X-ray structure is considered. © 2012 Wiley Periodicals, Inc.

DOI: 10.1002/jcc.23009

## Introduction

During the last three decades, efforts to find one-dimensional (1D) materials based on molecular building blocks exhibiting metal-like or semiconducting properties with potential applications in nanoscale technology have steadily increased.<sup>1–4</sup> “Synthetic metals,” or 1D metals, comprise several classes such as organic metals,<sup>5–10</sup> polysulfur nitrides,<sup>11</sup> or metal-containing polymers (metallopolymers).<sup>12–15</sup> In a large group of 1D metals, the metallic properties arise from interacting metal atoms along the backbone of a chain,<sup>16–30</sup> known as “1D metallic complexes.” In these complexes, a short metal–metal distance (<3.0 Å) is required for an effective overlap between metal orbitals leading to bond formation. Kroghann has discussed the metallic properties of this class of compounds in terms of a partially filled 1D band in the metal–iodine chain direction.<sup>19</sup> Among 1D metallic complexes, the halogen-bridged bimetallic mixed-valence, or MMX, chains are promising candidates for molecular electronic devices.<sup>29–32</sup> They are made up of two metal centers linked by organic ligands (a dimer) featuring a relatively short metal–metal distance and halides that connect the  $M_2$  subunits. The MMX chains synthesized so far are classified into two groups: the neutral  $M_2(\text{RCS}_2)_4\text{I}$  ( $M = \text{Pt}, \text{Ni}; \text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}$ )<sup>23–26</sup> and the ionic  $\text{R}_4\text{M}_2(\text{pmp})_2\text{X}(\text{H}_2\text{O})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{I}; \text{R} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Li}; \text{Cs}$ ;  $\text{pmp} = \text{diphosphonate} = \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{12,37–39}$ ) chains. The  $M$ – $M$  distance in the former family is significantly shorter than in the

diphosphonate one,<sup>40</sup> an important factor to explain their higher conductivity.

We focus our interest on the alkyl family of compounds,  $[\text{M}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pt}$ ;  $\text{dta} = \text{CH}_3\text{CS}_2$ , dithioacetate),  $[\text{Ni}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  and  $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  chains were first synthesized and characterized by Bellitto et al. during the 1980s.<sup>23,24</sup> A “hopping-type” mechanism was suggested to describe the electrical conductivities measured of  $7 \times 10^{-3}$  ( $\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) and  $5 \times 10^{-6}$  ( $\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) at 300 K for the Pt and Ni systems, respectively. In the 1990s, improved conductivity measurements assigned larger values, of 2–13 ( $\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) for  $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  and  $25 \times 10^{-2}$  ( $\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) for  $[\text{Ni}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$ .<sup>42</sup> In both cases, the difference in conductivity between Ni and Pt was found around 3 orders of magnitude. In 1992, Yamashita et al. measured a wide range of physical properties of these chains to clarify their electronic structures, concluding that both systems represent

a model of 1D Mott-Hubbard-type electronic structures.<sup>42</sup> Various experiments have confirmed a larger metallic character the  $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  chain compared to its Ni analog. The former represents the first example of a halogen-bridged 1D transition-metal complex exhibiting a clear metallic behavior at room temperature (rt.) conditions with no electronic  $\pi$ -system. This is the main reason for the great attention paid to Pt chains.<sup>43–47</sup> Experimentalists have devoted considerable efforts to prepare other derivatives of the Pt chain, including different halogen atoms and modifications of the alkyl group of the dithiocarbonyl ligand.<sup>48–52</sup>

We present a computational study that compares the electronic structures of the Pt and Ni MMX chains to understand the origin of their different electrical conductivities and the charge-ordering states observed in the rt. phase. This is done with periodic density functional theory (DFT) calculations to analyze the metal-insulator character as well as the possible charge-ordering states. Then, extraction of electronic structure parameters is carried out by means of correlated *ab initio* calculations performed on dimers (XMMX) and tetramers (XMMXMMX) using the effective Hamiltonian approach. The valence-ordered states of Ni and Pt chains are thus examined and are related to their electrical conductivity properties.

## Background

Important features of the MMX chains arise from the electron distribution and the charge polarization within dimer units due to metal–metal bonding. This property gives them the possibility of having various valence-ordering states, which can be classified as follows:

1. Averaged-valence (AV) state:



2. Charge density wave (CDW) state:



3. Charge-polarization (CP) state:



4. Alternate charge-polarization (ACP) state:



In the AV (1) and CDW (2) states, the charge is uniformly distributed within each dimer unit, whereas in CP (3) and ACP (4) states, the charge is unevenly distributed (polarized) in each dimer. All valence-ordered states except the AV state undergo lattice distortions due to valence alternation. In the AV state, each  $M_2$  unit possesses a delocalized unpaired electron, whereas in the CP state, there is one unpaired electron localized at the  $M^{3+}$  site per  $M_2$  unit. In the CDW and CP states, the bridging halogen is shifted away from the midpoint of the two adjacent metal cations as it experiences different Coulomb attractive forces from them. In state 4, the two  $M^{3+}$  sites of

neighboring dimers, each carrying one unpaired electron, are dimerized. The ground state of neutral MMX 1D systems depends on the nature of metal ions, bridging halogens, and alkyl groups of the dithiocarbonyl ligand. In the diphosphonate family, it also depends on the radius of the counterions and the number of water molecules.<sup>25,53,57</sup>

Most of the existing theoretical work on MMX chains deals with the description of the metal-semiconductor transition, excitation mechanisms, and structural distortions.<sup>53–61</sup> Both the Pt and Ni MMX chains undergo phase transitions with associated changes of conductivity. These changes are strongly dependent on the nature of the bridging ligands that form the  $M_2$  units.<sup>25,57</sup> As reported by Kitagawa et al.,<sup>43–46</sup> main phase transitions occur at 80 K and 300 K for the  $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  system. It is generally accepted<sup>27</sup> that the charge-ordering states associated to the different phases are, from low to high temperatures, ACP, CP, and AV, respectively, the latter featuring a metallic behavior. Recently, Calzolari et al. presented a study of the 1D band structure in the framework of DFT on a single Pt chain.<sup>62</sup> They analyzed the metallicity of the Pt chain under metal, halogen, and ligand modifications. The electronic state of the chain was assigned basically an AV state.<sup>41–43</sup> However, the electronic structure of the homologous Ni chain seems to be less established. X-ray photoelectron spectra for the Ni complexes suggest valence delocalization on a regular chain structure.<sup>24</sup> According to Yamashita et al., the essential feature of  $[\text{Ni}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  is similar to that of  $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  involving uniform dimer units.<sup>42</sup> 1H NMR studies also suggest a strong fluctuation of electron spins and charge over the Ni chain.<sup>64</sup> However, in 2002, Makura et al. detected different charges for Ni ions along the backbone of the chain by X-ray photoelectron spectroscopy, rejecting the prevalence of the AV state.<sup>65</sup>  $[\text{Ni}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  is regarded as a Mott-Hubbard semiconductor due to a relatively large on-site Coulomb repulsion energy  $U$  in the Ni atoms.<sup>42</sup> Very few theoretical models have been reported to clarify the elusive electronic ground state of the Ni complex. Nakano et al. reported an AV state from hybrid DFT calculations. The small  $I_{\text{MMX}}/U_{\text{dft}}$  ratio is an indication that the system belongs to the strongly correlated materials.<sup>66</sup> The band structure analysis of  $[\text{Ni}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$  performed by Calzolari with the PBE functional and plane waves indicated that the system is metallic and very similar to  $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]_\infty$ .<sup>62</sup>

## Computational Information

The electronic structures of the title compounds have been investigated with the X-ray structures at 300 K reported by Bellitto.<sup>23,24</sup> To study the chains within the one-electron band structure approximation, unrestricted DFT periodic calculations were performed with the CRYSTAL06 code.<sup>67</sup> We used the PBE<sup>68</sup> a gradient corrected functional, and a modification of the hybrid B3LYP functional<sup>69</sup> with several amounts of Hartree-Fock (HF) exchange. Atom-centered Gaussian type functions are used to construct the Bloch functions. Standard all-electron basis sets have been used to describe Ni and S, which can be indicated as 86-411(4)1d1G and 86-311G<sup>+</sup>, respectively.<sup>70</sup> For C and H atoms, 6-21G<sup>+</sup> and 3-11p1G basis sets

# Chapitre 6

## Projet de Recherches

La principale question que je me pose à l'heure de définir mon projet de recherche porte sur les rapports entre chimie théorique et expériences. L'objectif du chimiste quanticien est-il de reproduire la valeur expérimentale ? Est-il réduit à répondre à la demande des expérimentateurs, contraint de valider leurs résultats ? Outre ces questions de fond, l'intérêt d'un tel travail ne risque-t-il pas de s'éteindre avec le temps ? Plus généralement, un chercheur ne doit-il pas aussi, ne doit-il pas avant tout, répondre aux questions qu'il s'est lui-même posées ? Les valeurs expérimentales nous sont généralement nécessaires, elles sont les jalons qui garantissent que nos calculs ont pris en compte l'essentiel des effets physiques que nous prétendons considérer. Mais quel degré de précision devons-nous viser et à quel moment pouvons-nous considérer que nous sommes assez proches des valeurs ? Il est évident que nous pouvons obtenir fortuitement une très bonne valeur mais les tests que nous effectuons doivent pouvoir nous éviter de telles erreurs. Par contre, nous pouvons avoir négligé des mécanismes mais correctement décrit un phénomène physique intéressant et être en droit d'apporter notre éclairage même si l'observable expérimentale à laquelle nous nous comparons n'est pas très précisément reproduite. C'est typiquement ce qu'il advient lors de calculs sur des molécules modèles. Cette situation est délicate et demande tout à la fois confiance en notre approche et prudence dans l'interprétation des résultats.

Nous pouvons aussi épauler l'expérimentateur et j'ai montré pendant mon parcours scientifique la complémentarité entre chimie théorique et recherches expérimentales : dans le cas du  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  où nous avons remis en cause le modèle magnétique jusque-là utilisé (un électron pour deux centres métalliques) et défini un modèle adapté (élargi aux électrons d'un oxygène pontant) qui a permis de lever l'apparente contradiction entre expériences sensibles au spin (RMN, INS) et celles sensibles à la charge (réflectivité optique, rayons X) ;[201, 202] dans le cas des POM où je suis allé bien au-delà de la seule évaluation des interactions microscopiques nécessaires aux expérimentateurs et où j'ai pu anticiper certaines propriétés magnétiques ;[203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211] lors de mes recherches sur l'anisotropie magnétique où nos résultats ont non seulement convaincu les expérimentateurs de refaire une série de mesures mais encore permis d'identifier les caractéristiques structurales des complexes qui expliquent la variation de l'intensité de l'anisotropie magnétique au sein de la série (chapitre 4).

Je pense que le travail du chimiste théoricien est aussi d'aiguillonner l'expérimentateur pour le convaincre d'aller chercher là où nous pensons avoir trouvé quelque chose d'intéressant. Mon intérêt sur l'effet d'un champ électrique sur une molécule magnétique ou les travaux que j'ai effectués avec Georges Trinquier et Jean-Paul Malrieu sur les systèmes magnétiques purement organiques vont dans ce sens. Je me rappelle avec intérêt de Georges confiant au tout jeune doctorant de première année que j'étais, sa déception qu'aucun chimiste théoricien n'ait su prédire l'existence des fullérènes dont la découverte fut couronnée par le prix Nobel de Chimie 1996.<sup>1</sup>

---

1. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1996/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/)

Ainsi, mon projet de recherches, tel que je le vois actuellement, consiste d'une part à poursuivre le développement des méthodes de calculs et d'analyse qui ont été établies par les membres du groupe SEM et d'autre part à trouver des systèmes intéressants auxquels les appliquer, éventuellement en collaboration avec les expérimentateurs. Il se décline selon des axes s'inscrivant dans le prolongement ou à la jonction de différents domaines que j'ai explorés et des thèmes nouveaux.

Les deux premiers sont sujets plutôt méthodologiques : i) extension aux complexes de métaux de transition de la solution que nous avons proposée pour corriger la localisation excessive des orbitales magnétiques dans les calculs CASSCF ; ii) évaluation de la répulsion électrostatique entre électrons portés par des sites éloignés. Le troisième, qui me tient à cœur depuis longtemps, concerne l'étude des propriétés de POM comportant des sites paramagnétiques et des électrons délocalisés. Les derniers portent sur l'étude de l'anisotropie magnétique dans des complexes de métaux de transition ou de lanthanides, ... notamment dans les POM.

## 6.1 Délocalisation correcte des OM magnétiques de complexes de métaux de transition

J'ai reporté dans le chapitre 1.1 les travaux dans lesquels nous avons clairement identifié les mécanismes physiques responsables de la délocalisation sur les ligands des OM magnétiques (absents de calculs CASSCF pour un espace actif restreint aux orbitales magnétiques), proposé une procédure efficace pour les prendre en compte et montré la qualité de cette approche dans le cas de systèmes radicalaires purement organiques. La transposition de cette procédure à des systèmes de métaux de transition constituerait une avancée importante soit pour aborder avec précision et faible coût des systèmes magnétiques de taille importante, soit pour faire plier quelques complexes récalcitrants, notamment des dimères de  $\text{Cu}^{2+}$  pontés par des ligands organiques présentés dans l'article [10].

Malheureusement, les résultats que nous avons obtenus (en particulier pendant le stage de Lalita Uribe-Ordoñez) ne sont pas aussi bons qu'espéré. Pour donner un ordre de grandeur, quand les calculs DDCI sur les OM magnétiques CAS(2/2)SCF donnent 60% de la valeur expérimentale, les calculs DDCI sur le jeu d'OM améliorées selon notre méthode arrivent à 80%. Nous obtenons sensiblement les mêmes valeurs que celles issues d'un CAS(2/2)DDCI effectué sur un jeu d'OM CAS(2/2)SCF moyennées (70% sur le singulet fondamental, essentiellement neutre, et 30% sur le premier singulet excité, essentiellement ionique).[10] On peut constater que les OM magnétiques améliorées présentent, comme attendu, une délocalisation sur les ligands très nettement accrue. Les OM magnétiques CASSCF semblent donc bien être trop fortement localisées.

La question est de savoir si problème à l'origine de l'écart entre les valeurs calculées et les résultats expérimentaux est fondamental ou technique. Est-ce parce que nous nous avons manqué un effet physique important que nos valeurs sont si éloignées des valeurs expérimentales ? Ou est-ce la mise en pratique de la méthode qui faillit ?

J'opterais pour la seconde hypothèse, pensant que le choix des OM virtuelles que nous incluons dans l'espace équivalent à la deuxième étape du schéma 1.1.1 (orbitales vers lesquelles peuvent se faire les excitations DDCI dans le processus itératif de convergence des OM na-

turelles) n'est pas correct. Autant dans le cas des systèmes purement organiques aromatiques le choix de prendre l'ensemble des OM  $\pi$  de valence s'impose naturellement et donne de très bons résultats, autant dans le cas des dimères de cuivre la partition des OM n'est pas évidente. Cependant, malgré tous nos efforts, notamment en prenant des OM localisées, aucun résultat probant n'a été obtenu et les valeurs ne sont pas très stables selon la partition considérée dans cette étape. Ne faudrait-il pas reconsidérer notre approche ?

« Y'a quelque chose qui cloche là-d'dans, j'y retourne immédiatement... »<sup>2</sup>

## 6.2 Évaluation de la répulsion électrostatique entre sites éloignés

Les travaux que j'ai présentés sur les POM montrent l'importance du terme  $V$  de répulsion électrostatique inter-sites entre électrons magnétiques et la difficulté que nous avons à l'évaluer correctement. Un développement méthodologique basé sur des idées assez simples qui vise à le déterminer précisément, bien qu'il paraisse peu ambitieux, serait suffisamment utile pour qu'il figure dans les projets que je présente dans ce mémoire.

J'ai montré l'efficacité de la méthode DDCI pour extraire très précisément l'intensité de toutes les interactions microscopiques à l'œuvre dans des complexes à valence mixte pourvu que le fragment soit bien construit. Pour évaluer les interactions à longue portée, notamment cette répulsion électrostatique inter-sites, il faut donc considérer un fragment contenant des sites éloignés et tous les atomes qui peuvent participer à ces interactions. Dans le cas des POM, il est alors nécessaire de réaliser des calculs sur un POM complet, ce qui est impossible pour les systèmes comportant plus d'une dizaine de métaux. L'idée est ici d'extraire la valeur de  $V$  à partir de calculs DFT qui peuvent être effectués sur des systèmes contenant jusqu'à quelques dizaines de centres métalliques.

Considérons un POM  $M_n$ . La première étape consisterait à obtenir un jeu de  $n$  OM magnétiques, chacune localisée sur un centre métallique différent et les atomes de sa sphère de coordination. Un calcul de type CAS(1/ $n$ )SCF moyenné sur  $n$  états doublets devrait fournir un jeu d'OM de départ correct pour la localisation. Dans la seconde étape,  $n-2$  OM magnétiques seraient gelées et des calculs DFT à deux électrons magnétiques seraient effectués ( $M_s=1$ ), les deux électrons se localisant alors sur les 2 OM magnétiques non-gelées. Les énergies ainsi obtenues devraient nous donner une estimation raisonnable de la répulsion entre les sites portant les OM non-gelées dans la mesure où les principaux effets d'écrantage entre les électrons magnétiques, dus aux ligands oxo, seraient explicitement pris en compte.

On peut aussi imaginer de substituer aux calculs DFT des calculs d'IC faisables pour des POM assez gros dans la mesure où l'espace actif est minime (une seule référence). Il convient cependant d'éviter un double comptage des excitations entre différents choix d'OM gelées et un peu de programmation s'impose.

---

2. [http://drapeaurouge.free.fr/bombes\\_atomiques.html](http://drapeaurouge.free.fr/bombes_atomiques.html) et <https://www.youtube.com/watch?v=eryzp0Pklc8>

## 6.3 Quand des électrons délocalisés s'immiscent dans le couplage entre sites paramagnétiques éloignés

De nombreux POM contenant des sites paramagnétiques peuvent être réduits, conduisant à des systèmes magnétiques dont les propriétés proviennent d'électrons localisés, d'électrons délocalisés et des interactions entre ces deux sous-systèmes. Si les sites paramagnétiques sont éloignés, ils ne sont pas couplés directement mais indirectement par les électrons délocalisés qui naviguent d'un site paramagnétique à l'autre. Mes travaux ont montré qu'une modélisation correcte des propriétés de tels systèmes peut être réalisée si les termes d'énergie orbitale, de couplage magnétique, de transfert électronique et d'« exchange-transfer » entre métaux voisins ainsi que de répulsion électrostatique sont considérés. Ce projet dépend donc de la réussite du projet précédent.

Mon idée serait d'étudier précisément la possibilité de contrôler le couplage magnétique entre sites paramagnétiques grâce à un champ électrique extérieur dans la mesure où les électrons délocalisés en sont *a priori* responsables et sont fortement sensibles au champ électrique. On peut s'attendre à ce que si le champ électrique localise partiellement le ou les électrons mobiles, il bloque leur dialogue avec les centres paramagnétiques, réduisant ainsi le couplage magnétique entre ces sites.

La connaissance des mécanismes à l'origine du couplage magnétique et des chemins qu'ils empruntent qu'apportent les calculs de chimie quantique peut nous permettre d'espérer proposer de nouvelles structures dont on saurait moduler les propriétés magnétiques.

## 6.4 Anisotropie magnétique

Le stockage d'information à l'échelle moléculaire, la spintronique ou la computation quantique sont des domaines de recherche extrêmement actifs qui offrent de riches perspectives fondamentales et technologiques. Tout repose sur la création de qubits (systèmes susceptibles de présenter une superposition de plusieurs états quantiques), leur manipulation et la possibilité de les faire communiquer entre eux.

Les aimants moléculaires, qui présentent une relaxation lente de leur aimantation liée à une boucle d'hystérèse, sont des systèmes particulièrement bien adaptés pour tenir le rôle de qubit. Une caractéristique cruciale de ces aimants moléculaires est la barrière énergétique entre les deux états  $M_S = \pm S$  qui contrôle la relaxation entre ces états et la température de blocage de l'aimantation  $T_B$ . Elle dépend à la fois de la valeur du spin  $S$  de l'état fondamental et du paramètre de « zero-field splitting »  $D$ . Des efforts considérables sont faits pour comprendre les paramètres qui gouvernent l'anisotropie magnétique, en particulier le signe et l'intensité de  $D$ , dans le but de savoir comment la contrôler.

La deuxième difficulté rencontrée concerne la décohérence, issue du couplage des qubits avec leur environnement et leur fait perdre leur caractère quantique, qu'il convient d'atténuer le plus possible. Ceci est particulièrement important en computation quantique car il est nécessaire de maintenir les qubits isolés durant la phase de calcul.

La dernière difficulté tient à la mesure et la manipulation de l'état des qubits qui passent par l'interaction du qubit avec le monde macroscopique : application d'un champ magnétique, d'un

champ électrique, d'un champ électromagnétique, d'un courant électrique,... [212, 213, 214]

Fort de l'expertise du groupe SEM qui jouit d'une reconnaissance croissante de la qualité de ses recherches dans le domaine de l'anisotropie magnétique, j'aspire à apporter ma contribution à une meilleure compréhension de ces phénomènes et à l'éclaircissement des mécanismes sous-jacents. J'entends consacrer une partie de mon temps de recherche à la compréhension des caractéristiques chimiques et structurales de complexes de métaux de transition responsables de leur anisotropie, à la proposition de systèmes organiques qui pourraient présenter de telles propriétés et à une meilleure connaissance des mécanismes responsables de l'anisotropie magnétique de POM contenant des lanthanides. Un projet plus ambitieux porte sur la modélisation du couplage de l'anisotropie avec les modes de vibration responsable de la décohérence. Enfin, j'aimerais aussi poursuivre mes recherches sur l'influence du champ électrique sur des systèmes magnétiques en cherchant comment l'anisotropie magnétique pourrait s'en trouver affectée.

### 6.4.1 Anisotropie magnétique dans des complexes de métaux 3d de coordination « exotique »

Les expérimentateurs avec lesquels nous collaborons (groupes de Talal Mallah, Jean-Pascal Sutter, Cyrille Train) cherchent à synthétiser des complexes qui pourraient servir de bit quantique (qubit) et donc présentant un paramètre  $D$  fortement négatif et  $E=0$ . Une des stratégies est de placer les métaux dans un environnement « exotique ». [215] Dans la lignée de ce que j'ai présenté dans le chapitre 4.3.3, mon objectif est d'apporter l'éclairage de la chimie quantique sur les mécanismes à l'origine de l'anisotropie magnétique et sur les paramètres chimiques ou structuraux sur lesquels il faudrait agir pour moduler  $D$  et/ou  $E$ .

Un exemple concerne une série de complexes hepta-coordinés présentant une valeur de  $D$  variant de  $-20$  à  $+10$   $\text{cm}^{-1}$  environ. Ils sont basés sur un complexe penta-coordinant dont les atomes chélatants (3N et 2O) forment quasiment un plan autour du métal, les complexes se différenciant par la nature du métal ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ) et des ligands apicaux (deux  $\text{Cl}^-$ , deux  $\text{CN}^-$  ou une molécule de  $\text{H}_2\text{O}$  et une de  $\text{CH}_3\text{OH}$  ou  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). Une autre série de complexes, pseudo-octaédriques ceux-là (en position équatoriale, quatre O de deux ligands d'acétylacétone, en position apicale, deux azotes de para-picoline), serait aussi intéressante à étudier dans la mesure où  $D$  varie fortement selon la nature de l'ion métallique complexé :  $-10\text{cm}^{-1}$  pour du  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $+6\text{cm}^{-1}$  pour du  $\text{Co}^{2+}$  et  $+24\text{cm}^{-1}$  pour du  $\text{Ni}^{2+}$ .

Les résultats préliminaires que nous avons obtenus sur trois complexes hepta-coordinés du  $\text{Fe}^{2+}$  reproduisent globalement l'évolution de  $D$  mais sont assez éloignés des valeurs expérimentales. Nous pensons cependant avoir capturé dans nos calculs les principaux effets physiques responsables de l'évolution de l'anisotropie.

Dans les cas d'autres complexes, les valeurs que nous obtenons sont parfois absurdes (5 à 10 fois trop grandes dans le cas du  $\text{Ni}^{2+}$  hexa-coordiné par les ligands acac et picolines). Une de nos hypothèses susceptibles d'expliquer des tels écarts aux valeurs expérimentales concerne les structures cristallographiques que nous utilisons dans nos calculs. Elles sont en effet obtenues à 100K et nous soupçonnons une distorsion de type Jahn-Teller suffisamment importante à 5K (température à laquelle sont mesurés les paramètres  $D$  et  $E$ ) pour que l'anisotropie en soit considérablement affectée. Des calculs d'optimisation de géométrie pourraient pallier les difficultés rencontrées par les expérimentateurs pour obtenir des structures cristallographiques

de ces complexes à très basse température. Les paramètres d'anisotropie magnétique étant très sensibles à la structure de la sphère de coordination du centre magnétique, il convient d'être particulièrement rigoureux, notamment dans la prise en considération des effets du cristal sur la molécule concernée par l'optimisation de géométrie.

Un autre problème semble provenir de la présence d'OM  $\pi$  sur les atomes chélatants. Mon hypothèse est que l'erreur provient des calculs CASSCF dans lesquels les interactions du métal avec le système  $\pi$  des ligands ne sont pas traitées sur un pied d'égalité avec les interactions  $\sigma$ . L'anisotropie étant très sensible à la délocalisation des OM magnétiques et à l'énergie des états excités, je subodore que le calcul des OM par une méthode similaire à celle présentée au début de ce mémoire (chapitre 1.1) pourrait fournir des résultats de meilleure qualité. Dans le cas des complexes hexa-coordinés, cette méthode pourrait s'avérer indispensable pour prendre en compte les effets subtils liés à la différence entre les deux ligands picolines liés au métal. En effet, alors que le système  $\pi$  de l'une interagit avec l'OA 3d pointant entre les O d'un même ligand acac, le système  $\pi$  de l'autre interagit avec l'OA 3d qui pointe entre les deux ligand acac. Il doit en résulter une légèrement différence énergétique entre les OM issues de ces interactions importante pour comprendre l'intensité des paramètres d'anisotropie magnétique.

## 6.4.2 Anisotropie dans des systèmes organiques

Les travaux développés par Jean-Paul Malrieu et Georges Trinquier et auxquels j'ai apporté ma contribution (en apportant des informations complémentaires issues de calculs basés sur la fonction d'onde) ont montré la possibilité qu'ont des systèmes purement organiques d'abriter des mécanismes qui sont principalement l'apanage de complexes de métaux de transition : couplages ferro ou antiferromagnétiques, ferrimagnétisme ou double échange.

Cependant, la petite valeur du petit numéro atomique de C et H fait qu'ils présentent de faibles effets relativistes et donc très peu d'anisotropie magnétique et il serait particulièrement intéressant de proposer des solutions qui apportent cette propriété à ce type de molécule. Une idée serait de substituer des H par des halogènes lourds, Br ou I, ou des carbones par des atomes plus lourds du même groupe dans l'espoir que les effets relativistes qu'ils présentent se propagent à la structure carbonée. On peut toutefois douter de cette approche dans la mesure où la nature des orbitales atomiques de valence des halogènes impliquées, 4s-4p ou 5s-5p, n'est pas en faveur d'une forte interaction avec le système  $\pi$  des carbones.

## 6.4.3 Anisotropie magnétique dans les POM : La@POM

En 2008, AlDamen *et al.* publiait une étude des propriétés magnétiques de l'ion  $\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2^{9-}$  (un Er octa-coordiné sandwiché par deux Lindqvist mono-vacants) qui en faisait le premier POM se comportant comme une molécule aimant,[216] rejoint peu après dans cette catégorie par le  $\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2^{9-}$  et la série des  $\text{Ln}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2^{13-}$  ( $\text{Ln}^{\text{III}}=\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$  et  $\text{Yb}$  sandwiché par un Keggin mono-vacant).[217] Un travail récent [77] détaille l'espoir que ces ions dont le temps de décohérence est particulièrement long (de l'ordre de 8 ms à 5K dans le cas de  $\text{Ho}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2^{9-}$ ) aient ouvert la voie à la découverte de qubits utilisables dans des ordinateurs quantiques.

Des calculs basés sur un modèle de champ de ligand paramétré pour reproduire les résultats expérimentaux (SIMPRES)[218, 219, 220] effectués sur ces ions ont apporté d'intéressantes

informations sur leur structure électronique. Une connaissance plus détaillée encore de cette structure électronique telle que l'autorisent les méthodes *ab initio* serait très certainement des plus utiles. Des calculs préliminaires effectués avec Adrien Schahl ont très correctement reproduit le gap énergétique entre l'état fondamental et le premier état excité ( $0,3\text{cm}^{-1}$ ) et démontré la faisabilité de ce projet.

#### 6.4.4 Couplage avec les phonons

La décohérence d'un qubit, à savoir son interaction avec l'environnement qui détruit son caractère quantique, est sans doute l'obstacle majeur à surmonter pour concevoir des ordinateurs quantiques. Dans le cas d'un qubit magnétique, les trois principales sources de décohérence sont : i) le couplage avec le spin électronique d'autres molécules, notamment de qubits voisins ; ii) le couplage avec le spin nucléaire du centre magnétique et avec ceux du bain, en particulier celui d'atomes H ; iii) le couplage avec les phonons.

Une façon de diminuer la décohérence due au couplage avec le spin nucléaire est de n'utiliser que des noyaux sans spin pour les centres magnétiques. Afin d'éviter les couplages avec les spins du bain, on peut songer à diluer les qubits, procédure en contradiction avec la nécessité de faire communiquer entre eux les qubits pour effectuer des opérations. Pour supprimer la deuxième source de décohérence, il convient de choisir pertinemment tous les atomes et/ou leurs isotopes et de se débarrasser de ceux qui possèdent un spin nucléaire non nul.

La décohérence due au couplage du moment magnétique du qubit avec les phonons est la moins bien comprise et la plus difficile à modéliser. C'est cette question que j'aimerais approfondir. Ce travail a démarré en collaboration avec Luis Escalera-Moreno (durant son stage de M2 fait sous ma direction) du groupe d'Alejandro Gaita-Ariño qui a obtenu une ERC sur le sujet<sup>3</sup>. L'idée est de suivre l'évolution des paramètres d'anisotropie avec les modes de vibrations pour identifier ceux qui les affectent le plus. L'étape suivante serait de proposer des solutions pour rigidifier la molécule et ainsi déstabiliser les modes de vibration qui interagissent le plus fortement avec le moment magnétique afin de diminuer ce couplage et donc la source de décohérence correspondante.

Des calculs sur des molécules modèles seront sans doute très utiles à la compréhension des phénomènes à l'œuvre, mais l'ambition est d'étudier des systèmes réels. La difficulté que j'identifie est de correctement reproduire les effets du cristal considéré pour que les déformations structurales que nous appliquons à la molécule soient réalistes. Il convient d'être particulièrement rigoureux car de faibles modifications de la structure de la sphère de coordination du centre métallique peuvent induire d'importants changements de l'anisotropie magnétique.[221, 222, 223] Des optimisations de géométrie sous contraintes judicieusement choisies devraient nous permettre de prendre en compte les effets du cristal sur la structure de la molécule tout en suivant les distorsions induites par les modes de vibration.

#### 6.4.5 Anisotropie magnétique et champ électrique

J'en viens enfin à mon dada, l'application d'un champ électrique en vue de modifier les propriétés magnétiques d'un composé. L'intérêt est d'une part que les champs électriques que

3. [http://www.uv.es/gaita/pdf/ERC\\_CoG\\_2014\\_B1\\_20-05.pdf](http://www.uv.es/gaita/pdf/ERC_CoG_2014_B1_20-05.pdf)

l'on sait créer ont une interaction avec les matériaux beaucoup plus grande que les champs magnétiques. D'autre part, on sait bien mieux focaliser un champ électrique qu'un champ magnétique, permettant de cibler bien plus sélectivement la molécule que l'on veut adresser. Les possibilités de manipuler le spin électronique et le nucléaire grâce à un champ électrique[224] sont des exemples particulièrement excitants des recherches actuelles dans le domaine.

J'ai montré comment nous pouvons anticiper le changement du couplage magnétique entre électrons délocalisés du  $V_{14}$  quand on le soumet à un champ électrique. L'approche que j'envisage est similaire, à savoir l'extraction précise des interactions microscopiques à l'œuvre à partir de calculs *ab initio* puis leur introduction dans un hamiltonien modèle adapté. L'impact du champ électrique pourra être considéré au travers de la modification de la valeurs des paramètres microscopiques qu'il entraîne, soit de façon simpliste comme je l'ai fait dans le chapitre 2.5, soit de façon plus précise en considérant le champ dans les calculs *ab initio*. Ce dernier point pourrait s'avérer particulièrement important dans le cas de molécules aromatiques dont le système  $\pi$  est fortement mobile et donc polarisable.

Voici donc résumé les projets de recherche auxquels j'entends consacrer les quelques années qui viennent. Il est cependant certain que les aléas qui caractérisent le travail du chercheur et le rendent excitant, m'amèneront vers de nouveaux domaines de recherche et chambouleront en partie ces projets.

# Conclusion

Nous arrivons au terme de la présentation de mes recherches sur les systèmes magnétiques que j'aimerais conclure par quelques mots sur le plaisir que je prends dans mon travail : plaisir que j'ai à comprendre les mécanismes à l'origine des propriétés magnétiques qui me fascinent ; à disséquer, analyser puis éclaircir le comportement de nos systèmes ; à consacrer un temps considérable à un projet (merci Josep pour ces 8 ans d'attente) ou à me lancer tête baissée dans une nouvelle recherche suite à une conversation imprévue, un article lu fortuitement ; à participer à ces discussions au cours desquelles nous « jouons » avec une molécule qui pourrait présenter un mécanisme « rigolo » et que nous nous « amusons » à mettre dans un champ électrique... Mais aussi le plaisir, comme enseignant, de voir cette étudiante qui, au bout de deux heures de TD, pose la question qui montre qu'elle a compris, de rencontrer tel autre qui a trouvé sa voie.

J'aimerais aussi insister sur la chance que je pense avoir d'être enseignant-chercheur, d'être aussi bien entouré au LCPQ, de participer à des congrès un peu partout dans le monde et rencontrer des gens d'horizons si différents, d'être entouré de cette jeunesse étudiante qui nous fait vieillir moins vite et dont les remerciements font chaud au cœur et nous récompensent de nos efforts. Mais je ne peux bien sûr que regretter ces dossiers qu'il nous faut inlassablement monter pour un financement (merci Nathalie pour ton dévouement à cette tâche souvent fastidieuse, ingrate et parfois vaine), ces combats qu'il faut mener pour maintenir nos enseignements et tout le temps que nous consacrons à ces tâches qui nous paraissent souvent irrationnelles.

Il y a presque 15 ans, avant même la consécration par la mise en place de l'ANR du dogme que l'efficacité de la recherche dépend de sa soumission aux appels à projets, Albert Fert voyait ainsi l'évolution de notre métier : *Je voudrais [...] parler de mon double métier, enseignant et chercheur. J'aime enseigner. On apprend beaucoup en approfondissant une question pour pouvoir l'exposer clairement, pour pouvoir en dégager des idées générales. Jeune enseignant chercheur, j'ai passé de longues heures à approfondir de nombreux domaines de la physique, dans mon secteur de recherche et dans d'autres. Mais, si j'ai pu le faire, c'est que j'avais seulement deux ou trois heures de cours par semaine, à peu près le régime des bonnes universités américaines. Je doute fort que mes jeunes collègues d'aujourd'hui, avec trois fois plus d'enseignement, puissent également travailler en profondeur et se construire comme j'ai pu me construire. Revenir vers des normes raisonnables, moduler les charges d'enseignement en fonction de l'importance et du niveau de l'activité de recherche, multiplier les passerelles entre université et organismes de recherche, tout cela me semble très souhaitable pour permettre des parcours comme celui que j'ai pu avoir et que je n'aurais pu avoir dans l'université actuelle. C'est aussi très souhaitable pour rétablir une attractivité de notre métier qui a considérablement diminué. Au CNRS le ralentissement des carrières et les incertitudes sur l'évolution des moyens ont également diminué*

*l'attractivité du métier de chercheur.* »[5] Tout est dit.

Je pense avec compassion aux collègues que nous voyons souffrir des conditions de travail du monde universitaire, à nos jeunes collègues précaires à la recherche d'un peu de stabilité, à ceux qui ont perdu espoir...

# Bibliographie

- [1] “Molecular spintronics and quantum computing,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 12, pp. 1670–1671, 2009.
- [2] A. Fert and I. A. Campbell, “Two-Current Conduction in Nickel,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 21, pp. 1190–1192, Oct. 1968.
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, “Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, pp. 2472–2475, Nov. 1988.
- [4] P. M. Levy, S. Zhang, and A. Fert, “Electrical conductivity of magnetic multilayered structures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 1643–1646, Sept. 1990.
- [5] A. Fert, “Discours prononcé par Albert Fert lors de la cérémonie de la remise de la médaille d’or 2003 du CNRS.”
- [6] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, “A complete active space {SCF} method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach,” *Chemical Physics*, vol. 48, no. 2, pp. 157 – 173, 1980.
- [7] W. T. Borden, “A configuration interaction treatment of  $^1E'$  trimethylenemethane,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 98, no. 10, pp. 2695–2700, 1976.
- [8] E. R. Davidson and W. T. Borden, “Configuration interaction calculations for  $^1E'$  trimethylenemethane,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 64, no. 2, pp. 663–666, 1976.
- [9] W. T. Borden, E. R. Davidson, and D. Feller, “RHF and two-configuration SCF calculations are inappropriate for conjugated diradicals,” *Tetrahedron*, vol. 38, no. 6, pp. 737 – 739, 1982.
- [10] C. Angeli and C. J. Calzado, “The role of the magnetic orbitals in the calculation of the magnetic coupling constants from multireference perturbation theory methods,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 3, 2012.
- [11] Anonyme, “Méthode de Hartree-Fock restreinte pour couche ouverte.”
- [12] J. P. Malrieu, “Cancellations Occurring in the Calculation of Transition Energies by a Perturbation Development of Configuration Interaction Matrices,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 47, no. 11, pp. 4555–4558, 1967.
- [13] R. Broer and W. Maaskant, “Ab initio study of the singlet—triplet splitting in simple models for dichloro- and difluoro-bridged Cu(II) dimers,” *Chemical Physics*, vol. 102, no. 1, pp. 103–111, 1986.

- [14] N. Ben Amor and D. Maynau, "Size-consistent self-consistent configuration interaction from a complete active space," *Chemical Physics Letters*, vol. 286, no. 3–4, pp. 211–220, 1998.
- [15] J. Cabrero, N. Ben Amor, C. de Graaf, F. Illas, and R. Caballol, "Ab Initio Study of the Exchange Coupling in Oxalato-Bridged Cu(II) Dinuclear Complexes," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, pp. 9983–9989, Nov. 2000.
- [16] C Sousa and C de Graaf and N Lopez and N M Harrison and F Illas, "Ab initio theory of magnetic interactions at surfaces," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 16, no. 26, p. S2557, 2004.
- [17] R. S. Mulliken, "Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 10, pp. 1833–1840, 1955.
- [18] W. T. Dixon and R. O. C. Norman, "935. Electron spin resonance studies of oxidation. Part IV. Some benzenoid compounds," *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, no. 0, pp. 4857–4860, 1964.
- [19] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, and J.-P. Malrieu, "Introduction of n-electron valence states for multireference perturbation theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 23, pp. 10252–10264, 2001.
- [20] C. Angeli, R. Cimiraglia, and J.-P. Malrieu, "N-electron valence state perturbation theory : a fast implementation of the strongly contracted variant," *Chemical Physics Letters*, vol. 350, no. 3–4, pp. 297–305, 2001.
- [21] C. Angeli, R. Cimiraglia, and J.-P. Malrieu, "N-electron valence state perturbation theory : A spinless formulation and an efficient implementation of the strongly contracted and of the partially contracted variants," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, no. 20, pp. 9138–9153, 2002.
- [22] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov. 1964.
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.
- [24] I. Ciofini and C. A. Daul, "DFT calculations of molecular magnetic properties of coordination compounds," *Theoretical and Computational Chemistry*, vol. 238–239, pp. 187–209, Mar. 2003.
- [25] I. Ciofini, C. Adamo, V. Barone, G. Berthier, and A. Rassat, "Mapping the many-electron generalised spin-exchange Hamiltonian to accurate post-HF calculations," *Chemical Physics*, vol. 309, pp. 133–141, Mar. 2005.
- [26] N. Ferré, N. Guihéry, and J.-P. Malrieu, "Spin decontamination of broken-symmetry density functional theory calculations : deeper insight and new formulations," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 22, pp. 14375–14382, 2015.
- [27] E. Coulaud, N. Guihéry, J.-P. Malrieu, D. Hagebaum-Reignier, D. Siri, and N. Ferré, "Analysis of the physical contributions to magnetic couplings in broken symmetry density functional theory approach," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 11, 2012.

- [28] E. Coulaud, J.-P. Malrieu, N. Guihéry, and N. Ferré, “Additive Decomposition of the Physical Components of the Magnetic Coupling from Broken Symmetry Density Functional Theory Calculations,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 9, no. 8, pp. 3429–3436, 2013.
- [29] P. A. M. Dirac, “On the Theory of Quantum Mechanics,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 112, no. 762, pp. 661–677, 1926.
- [30] W. Heisenberg, “Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 38, no. 6, pp. 411–426, 1926.
- [31] W. Heisenberg, “Zur Theorie des Ferromagnetismus,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 49, no. 9, pp. 619–636, 1928.
- [32] J. Hubbard, “Electron Correlations in Narrow Energy Bands,” *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 276, no. 1365, pp. 238–257, 1963.
- [33] J. Hubbard, “Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution,” *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 281, no. 1386, pp. 401–419, 1964.
- [34] A. D. Becke, “A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993.
- [35] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 22, pp. 9982–9985, 1996.
- [36] H. A. Brown, “Heisenberg Ferromagnet with Biquadratic Exchange,” *Phys. Rev. B*, vol. 4, no. 1, pp. 115–121, 1971.
- [37] A. Völl and S. Wessel, “Spin dynamics of the bilinear-biquadratic  $S=1$  Heisenberg model on the triangular lattice : A quantum Monte Carlo study,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 16, p. 165128, 2015.
- [38] P. W. Anderson and H. Hasegawa, “Considerations on Double Exchange,” *Phys. Rev.*, vol. 100, pp. 675–681, Oct. 1955.
- [39] V. Papaefthymiou, J. J. Girerd, I. Moura, J. J. G. Moura, and E. Muenck, “Mössbauer study of D. gigas ferredoxin II and spin-coupling model for  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  cluster with valence delocalization,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, no. 15, pp. 4703–4710, 1987.
- [40] N. Guihéry and J. P. Malrieu, “The double exchange mechanism revisited : An ab initio study of the  $[\text{Ni}_2(\text{napy})_4\text{Br}_2]^+$  complex,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, no. 17, pp. 8956–8965, 2003.
- [41] J. P. Malrieu, P. Durand, and J. P. Daudey, “Intermediate Hamiltonians as a new class of effective Hamiltonians,” *Journal of Physics A : Mathematical and General*, vol. 18, no. 5, p. 809, 1985.
- [42] C. Bloch and J. Horowitz, “Sur la détermination des premiers états d’un système de fermions dans le cas dégénéré,” *Nuclear Physics*, vol. 8, pp. 91–105, Sept. 1958.

- [43] J. des Cloizeaux, "Extension d'une formule de Lagrange à des problèmes de valeurs propres," *Nuclear Physics*, vol. 20, pp. 321–346, Oct. 1960.
- [44] H. D. Lutz, W. Buchmeier, and H. Siwert, "Phasendiagramm des quasibinären Systems  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$ – $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ , Kristallstruktur des  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ ," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 533, no. 2, pp. 118–124, 1986.
- [45] S. Nakatsuji, Y. Nambu, H. Tonomura, O. Sakai, S. Jonas, C. Broholm, H. Tsunetsugu, Y. Qiu, and Y. Maeno, "Spin Disorder on a Triangular Lattice," *Science*, vol. 309, no. 5741, pp. 1697–1700, 2005.
- [46] Y. Nambu, R. T. Macaluso, T. Higo, K. Ishida, and S. Nakatsuji, "Structural properties of the two-dimensional triangular antiferromagnet  $\text{NiGa}_2\text{S}_4$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 21, p. 214108, 2009.
- [47] Anonymous, "Jons Jacob Berzelius (1779-1848).," *JAMA : the journal of the American Medical Association*, vol. 193, 1965. MEDLINE :14304364.
- [48] J. F. Keggin, "The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid," *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 144, no. 851, pp. 75–100, 1934.
- [49] X. López, C. de Graaf, J. M. Maestre, M. Bénard, M.-M. Rohmer, C. Bo, and J. M. Poblet, "Highly Reduced Polyoxometalates : Ab Initio and DFT Study of  $[\text{PMo}_8\text{V}_4\text{O}_{40}(\text{VO})_4]^{5-}$ ," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 1, pp. 856–861, Sept. 2005.
- [50] F. Kehrman, "Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. III. Abhandlung," *Zeitschrift für anorganische Chemie*, vol. 1, no. 1, pp. 423–441, 1892.
- [51] B. Dawson, "The structure of the 9(18)-heteropoly anion in potassium 9(18)-tungstophosphate,  $\text{K}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ," *Acta Crystallographica*, vol. 6, no. 2, pp. 113–126, 1953.
- [52] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1983.
- [53] W. Baoxing and D. Shaojun, "An International Journal Devoted to All Aspects of Electrode Kinetics, Interfacial Structure, Properties of Electrolytes, Colloid and Biological Electrochemistry Electrochemical study of isopoly and heteropoly oxometallate film modified microelectrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 328, no. 1, pp. 245–257, 1992.
- [54] L. E. Briand, G. T. Baronetti, and H. J. Thomas, "The state of the art on Wells–Dawson heteropoly-compounds : A review of their properties and applications," *Heteropoly Acids Special Issue*, vol. 256, no. 1–2, pp. 37–50, 2003.
- [55] S.-S. Wang and G.-Y. Yang, "Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 11, pp. 4893–4962, 2015.
- [56] N. Mizuno, K. Kamata, S. Uchida, K. Yamaguchi, and N. Mizuno, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*. 2009.
- [57] I. V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis : Catalysis by Polyoxometalates*. 2002.

- [58] M. T. Pope and A. Müller, "Polyoxometalate Chemistry : An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 30, no. 1, pp. 34–48, 1991.
- [59] J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, and R. F. Schinazi, "Polyoxometalates in Medicine," *Chemical Reviews*, vol. 98, no. 1, pp. 327–358, 1998.
- [60] P. Yang, Z. Lin, B. S. Bassil, G. Alfaro-Espinoza, M. S. Ullrich, M.-X. Li, C. Silvestru, and U. Kortz, "Tetra-Antimony(III)-Bridged 18-Tungsto-2-Arsenates(V), [(LSb<sup>III</sup>)<sub>4</sub>(A- $\alpha$ -As<sup>V</sup>W<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup> (L = Ph, OH) : Turning Bioactivity On and Off by Ligand Substitution," *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 8, pp. 3718–3720, 2016.
- [61] P. Yang, Z. Lin, G. Alfaro-Espinoza, M. S. Ullrich, C. I. Raț, C. Silvestru, and U. Kortz, "19-Tungstodiarsenate(III) Functionalized by Organoantimony(III) Groups : Tuning the Structure–Bioactivity Relationship," *Inorganic Chemistry*, vol. 55, pp. 251–258, Jan. 2016.
- [62] L. Wang, B.-B. Zhou, K. Yu, Z.-H. Su, S. Gao, L.-L. Chu, J.-R. Liu, and G.-Y. Yang, "Novel Antitumor Agent, Trilacunary Keggin-Type Tungstobismuthate, Inhibits Proliferation and Induces Apoptosis in Human Gastric Cancer SGC-7901 Cells," *Inorganic Chemistry*, vol. 52, no. 9, pp. 5119–5127, 2013.
- [63] I. A. Weinstock, R. H. Atalla, R. S. Reiner, M. A. Moen, K. E. Hammel, C. J. Houtman, C. L. Hill, and M. K. Harrup, "Catalysis in Water A new environmentally benign technology for transforming wood pulp into paper. Engineering polyoxometalates as catalysts for multiple processes," *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, vol. 116, no. 1, pp. 59–84, 1997.
- [64] N. A. G. Bandeira, S. Garai, A. Muller, and C. Bo, "The mechanism of CO<sub>2</sub> hydration : a porous metal oxide nanocapsule catalyst can mimic the biological carbonic anhydrase role," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 85, pp. 15596–15599, 2015.
- [65] S. Garai, E. T. K. Haupt, H. Bögge, A. Merca, and A. Müller, "Picking up 30 CO<sub>2</sub> Molecules by a Porous Metal Oxide Capsule Based on the Same Number of Receptors," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 42, pp. 10528–10531, 2012.
- [66] M. Girardi, S. Blanchard, S. Griveau, P. Simon, M. Fontecave, F. Bedioui, and A. Proust, "Electro-Assisted Reduction of CO<sub>2</sub> to CO and Formaldehyde by (TOA)<sub>6</sub>[ $\alpha$ -SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>Co( )] Polyoxometalate," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2015, no. 22, pp. 3642–3648, 2015.
- [67] J. Soriano-López, S. Goberna-Ferrón, L. Vígara, J. J. Carbó, J. M. Poblet, and J. R. Galán-Mascarós, "Cobalt Polyoxometalates as Heterogeneous Water Oxidation Catalysts," *Inorganic Chemistry*, vol. 52, no. 9, pp. 4753–4755, 2013.
- [68] S. M. Lauinger, J. M. Sumliner, Q. Yin, Z. Xu, G. Liang, E. N. Glass, T. Lian, and C. L. Hill, "High Stability of Immobilized Polyoxometalates on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Nanoporous Films for Robust, Light-Induced Water Oxidation," *Chemistry of Materials*, vol. 27, pp. 5886–5891, Sept. 2015.
- [69] H. Lv, W. Guo, K. Wu, Z. Chen, J. Bacsa, D. G. Musaev, Y. V. Geletii, S. M. Lauinger, T. Lian, and C. L. Hill, "A Noble-Metal-Free, Tetra-nickel Polyoxotungstate Catalyst for

- Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, pp. 14015–14018, Oct. 2014.
- [70] J. Gao, J. Miao, Y. Li, R. Ganguly, Y. Zhao, O. Lev, B. Liu, and Q. Zhang, “Dye-sensitized polyoxometalate for visible-light-driven photoelectrochemical cells,” *Dalton Trans.*, vol. 44, no. 32, pp. 14354–14358, 2015.
- [71] R. G. Finke and M. W. Droege, “Trivacant heteropolytungstate derivatives. 2. Synthesis, characterization, and tungsten-183 NMR of  $P_4W_{30}M_4(H_2O)_2O_{112}^{16-}$  ( $M = Co, Cu, Zn$ ),” *Inorganic Chemistry*, vol. 22, pp. 1006–1008, Mar. 1983.
- [72] R. G. Finke, M. W. Droege, and P. J. Domaille, “Trivacant heteropolytungstate derivatives. 3. Rational syntheses, characterization, two-dimensional tungsten-183 NMR, and properties of tungstometallophosphates  $P_2W_{18}M_4(H_2O)_2O_{68}^{10-}$  and  $P_4W_{30}M_4(H_2O)_2O_{112}^{16-}$  ( $M = cobalt, copper, zinc$ ),” *Inorganic Chemistry*, vol. 26, pp. 3886–3896, Nov. 1987.
- [73] R. G. Finke, M. Droege, J. R. Hutchinson, and O. Gansow, “Trivacant heteropolytungstate derivatives : the rational synthesis, characterization, and tungsten-183 NMR spectra of  $P_2W_{18}M_4(H_2O)_2O_{68}^{10-}$  ( $M = cobalt, copper, zinc$ ),” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 103, pp. 1587–1589, Mar. 1981.
- [74] J. Lehmann, A. Gaita-Arino, E. Coronado, and D. Loss, “Spin qubits with electrically gated polyoxometalate molecules,” *Nat Nano*, vol. 2, no. 5, pp. 312–317, 2007.
- [75] X. Lopez, J. J. Carbo, C. Bo, and J. M. Poblet, “Structure, properties and reactivity of polyoxometalates : a theoretical perspective,” *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 22, pp. 7537–7571, 2012.
- [76] J. M. Poblet, X. Lopez, and C. Bo, “Ab initio and DFT modelling of complex materials : towards the understanding of electronic and magnetic properties of polyoxometalates,” *Chemical Society Reviews*, vol. 32, no. 5, pp. 297–308, 2003.
- [77] M. Shiddiq, D. Komijani, Y. Duan, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, and S. Hill, “Enhancing coherence in molecular spin qubits via atomic clock transitions,” *Nature*, vol. 531, pp. 348–351, Mar. 2016.
- [78] J. Lehmann, A. Gaita-Arino, E. Coronado, and D. Loss, “Quantum computing with molecular spin systems,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 12, pp. 1672–1677, 2009.
- [79] C. Busche, L. Vila-Nadal, J. Yan, H. N. Miras, D.-L. Long, V. P. Georgiev, A. Asenov, R. H. Pedersen, N. Gadegaard, M. M. Mirza, D. J. Paul, J. M. Poblet, and L. Cronin, “Design and fabrication of memory devices based on nanoscale polyoxometalate clusters,” *Nature*, vol. 515, pp. 545–549, Nov. 2014.
- [80] Z. Barandiarán, L. Seijo, and L. Pueyo, “On the importance of an accurate representation of the Ewald potential throughout the cluster volume in the calculation of the cluster-lattice interaction,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 55, pp. 236–238, Nov. 1984.
- [81] C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, F. Illas, and R. L. Martin, “Ab initio study of the magnetic interactions in the spin-ladder compound  $SrCu_2O_3$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 5, pp. 3457–3464, 1999.
- [82] C. Calzado, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, and J. Malrieu, “Four-spin cyclic exchange in spin ladder cuprates,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 67, Apr. 2003.

- [83] A. Gelle and M. Lepetit, "Influence of the incommensurability in  $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  family compounds," *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 92, June 2004.
- [84] A. Gellé and M.-B. Lepetit, "Fast calculation of the electrostatic potential in ionic crystals by direct summation method," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 24, 2008.
- [85] M.-B. Lepetit, N. Suaud, A. Gelle, and V. Robert, "Environment effects on effective magnetic exchange integrals and local spectroscopy of extended strongly correlated systems," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 9, pp. 3966–3973, 2003.
- [86] I. de P. R. Moreira and F. Illas, "Ab initio theoretical comparative study of magnetic coupling in  $\text{KNiF}_3$  and  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 55, no. 7, pp. 4129–4137, 1997.
- [87] T. A. Wesolowski and A. Warshel, "Frozen density functional approach for ab initio calculations of solvated molecules," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 30, pp. 8050–8053, 1993.
- [88] Z. Barandiarán and L. Seijo, "The ab initio model potential representation of the crystalline environment. Theoretical study of the local distortion on  $\text{NaCl}:\text{Cu}^+$ ," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 89, no. 9, pp. 5739–5746, 1988.
- [89] N. W. Winter, R. M. Pitzer, and D. K. Temple, "Theoretical study of a  $\text{Cu}^+$  ion impurity in a  $\text{NaF}$  host," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 86, no. 6, pp. 3549–3556, 1987.
- [90] J. J. Borrás-Almenar, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. V. Pali, and B. Tsukerblat, "MVPACK : A package to calculate energy levels and magnetic properties of high nuclearity mixed valence clusters," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 31, no. 6, pp. 1321–1332, 2010.
- [91] J. Fuchs, H. Hartl, W. Schiller, and U. Gerlach, "Die Kristallstruktur des Tributylammoniumdekawolframats  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}]_4\text{W}_{10}\text{O}_{23}$ ," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 32, no. 3, pp. 740–749, 1976.
- [92] A. Müller, R. Sessoli, E. Krickemeyer, H. Bögge, J. Meyer, D. Gatteschi, L. Pardi, J. Westphal, K. Hovemeier, R. Rohlfing, J. Döring, F. Hellweg, C. Beugholt, and M. Schmidtman, "Polyoxovanadates : High-Nuclearity Spin Clusters with Interesting Host-Guest Systems and Different Electron Populations. Synthesis, Spin Organization, Magnetochemistry, and Spectroscopic Studies," *Inorganic Chemistry*, vol. 36, pp. 5239–5250, Nov. 1997.
- [93] L.-H. Bi, U. Kortz, H. M. Dickman, S. Nellutla, S. N. Dalal, B. Keita, L. Nadjo, M. Prinz, and M. Neumann, "Polyoxoanion with Octahedral Germanium(IV) Hetero Atom : Synthesis, Structure, Magnetism, EPR, Electrochemistry and XPS Studies on the Mixed-Valence 14-Vanadogermanate  $[\text{Ge}^{\text{V}}\text{V}_{12}\text{V}_2^{\text{IV}}\text{O}_{40}]^{8-}$ ," *Journal of Cluster Science*, vol. 17, no. 2, pp. 143–165, 2006.
- [94] D. Loss and D. P. DiVincenzo, "Quantum computation with quantum dots," *Phys. Rev. A*, vol. 57, pp. 120–126, Jan. 1998.
- [95] W. A. Baker and H. M. Bobonich, "Magnetic Properties of Some High-Spin Complexes of Iron(II)," *Inorganic Chemistry*, vol. 3, no. 8, pp. 1184–1188, 1964.
- [96] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, and A. H. White, "Anomalous Behaviour at the  ${}^6\text{A}_1\text{-}{}^2\text{T}_2$  Crossover in Iron (III) Complexes," *Proceedings of the Royal Society of London*

- A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 280, no. 1381, pp. 235–257, 1964.
- [97] H. A. Goodwin, “Spin Transitions in six-coordinate iron(II) complexes,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 18, pp. 293–325, Mar. 1976.
- [98] L. Cambi and L. Szegö, “Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen,” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 64, no. 10, pp. 2591–2598, 1931.
- [99] L. Cambi and L. Szegö, “Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen (II. Mitteil.),” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 66, no. 5, pp. 656–661, 1933.
- [100] L. Cambi and L. Malatesta, “Magnetismus und Polymorphie innerer Komplexsalze : Eisensalze der Dithiocarbamidsäuren,” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 70, no. 10, pp. 2067–2078, 1937.
- [101] M. A. Halcrow, “Iron(II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridines—A versatile system for spin-crossover research,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 253, pp. 2493–2514, Nov. 2009.
- [102] A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, and W. Nicolazzi, “Molecular spin crossover phenomenon : recent achievements and prospects,” *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 6, pp. 3313–3335, 2011.
- [103] C. J. Ballhausen and A. D. Liehr, “Some Comments on the Anomalous Magnetic Behavior of Certain Ni(II) Complexes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 81, no. 3, pp. 538–542, 1959.
- [104] A. Bousseksou, K. Boukheddaden, M. Goiran, C. Consejo, M.-L. Boillot, and J.-P. Tuchagues, “Dynamic response of the spin-crossover solid  $\text{Co}(\text{H}_2(\text{fSA})_2\text{en})(\text{py})_2$  to a pulsed magnetic field,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 17, p. 172412, 2002.
- [105] E. Codjovi, N. Menéndez, J. Jęftić, and F. Varret, “Pressure and temperature hysteresis in the spin-transition solid  $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , pure and diluted in Ni matrix,” *Numero hommage a Olivier Kahn - 2e partie*, vol. 4, pp. 181–188, Mar. 2001.
- [106] J. J. McGravey and I. Lawthers, “Photochemically-induced perturbation of the  $^1\text{A} \rightleftharpoons ^5\text{T}$  equilibrium in  $\text{Fe}_{11}$  complexes by pulsed laser irradiation in the metal-to-ligand charge-transfer absorption band,” *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 16, pp. 906–907, 1982.
- [107] V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernard-Mantel, J. S. Seldenthuis, A. Beukman, and H. S. J. van der Zant, “Electrical control over the Fe(II) spin crossover in a single molecule : Theory and experiment,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 24, p. 245415, 2011.
- [108] M. C. Muñoz and J. A. Real, “Thermo-, piezo-, photo- and chemo-switchable spin crossover iron(II)-metallocyanate based coordination polymers,” *Special Issue : 39th International Conference on Coordination Chemistry*, vol. 255, pp. 2068–2093, Sept. 2011.
- [109] H. J. Shepherd, S. Bonnet, P. Guionneau, S. Bedoui, G. Garbarino, W. Nicolazzi, A. Bousseksou, and G. Molnár, “Pressure-induced two-step spin transition with structural sym-

- metry breaking : X-ray diffraction, magnetic, and Raman studies,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 144107, Oct. 2011.
- [110] R. C. Stoufer, D. H. Busch, and W. B. Hadley, “UNUSUAL MAGNETIC PROPERTIES OF SOME SIX-COÖRDINATE COBALT(II) COMPLEXES<sup>1</sup> —ELECTRONIC ISOMERS,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, pp. 3732–3734, Sept. 1961.
- [111] S. Decurtins, P. Gülich, C. Köhler, H. Spiering, and A. Hauser, “Light-induced excited spin state trapping in a transition-metal complex : The hexa-1-propyltetrazole-iron (II) tetrafluoroborate spin-crossover system,” *Chemical Physics Letters*, vol. 105, pp. 1–4, Mar. 1984.
- [112] P. Gülich, A. Hauser, and H. Spiering, “Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 33, no. 20, pp. 2024–2054, 1994.
- [113] P. V. Bernhardt, F. Bozoglian, B. P. Macpherson, and M. Martínez, “Molecular mixed-valence cyanide bridged CoIII–FeII complexes,” *36th International Conference on Coordination Chemistry, Merida, Mexico, July 2004*, vol. 249, pp. 1902–1916, Sept. 2005.
- [114] P. V. Bernhardt, B. P. Macpherson, and M. Martinez, “The influence of cis/trans isomerism on the physical properties of a cyano-bridged dinuclear mixed valence complex,” *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 7, pp. 1435–1441, 2002.
- [115] M. Kabir and K. J. Van Vliet, “Reversible mechanism for spin crossover in transition-metal cyanides,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 5, p. 054431, 2012.
- [116] J.-D. Cafun, G. Champion, M.-A. Arrio, C. C. dit Moulin, and A. Bleuzen, “Photomagnetic CoFe Prussian Blue Analogues : Role of the Cyanide Ions as Active Electron Transfer Bridges Modulated by Cyanide-Alkali Metal Ion Interactions,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, no. 33, pp. 11552–11559, 2010.
- [117] A. Bleuzen, C. Lomenech, V. Escax, F. Villain, F. Varret, C. Cartier dit Moulin, and M. Verdaguer, “Photoinduced Ferrimagnetic Systems in Prussian Blue Analogues  $\text{Cl}_x\text{Co}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$  (Cl = Alkali Cation). 1. Conditions to Observe the Phenomenon,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 28, pp. 6648–6652, 2000.
- [118] J.-F. Letard, “Photomagnetism of iron(ii) spin crossover complexes—the T(LIESST) approach,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, no. 26, pp. 2550–2559, 2006.
- [119] J.-F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real, and O. Kahn, “Critical temperature of the LIESST effect in iron(II) spin crossover compounds,” *Chemical Physics Letters*, vol. 313, pp. 115–120, Nov. 1999.
- [120] S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J.-A. Real, J. J. McGarvey, and A. Bousseksou, “One Shot Laser Pulse Induced Reversible Spin Transition in the Spin-Crossover Complex  $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\{\text{Pt}(\text{CN})_4\}]$  at Room Temperature,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 26, pp. 4069–4073, 2005.
- [121] S. Decurtins, P. Gülich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, and H. Spiering, “Light-induced excited-spin-state trapping in iron(II) spin-crossover systems. Optical spectroscopic and magnetic susceptibility study,” *Inorganic Chemistry*, vol. 24, no. 14, pp. 2174–2178, 1985.

- [122] S. Decurtins, P. Gutlich, C. P. Kohler, and H. Spiering, "New examples of light-induced excited spin state trapping (LIESST) in iron(II) spin-crossover systems," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 7, pp. 430–432, 1985.
- [123] L. Guérin, N. Huby, E. Collet, L. Toupet, H. Cailleau, and K. Tanaka, "Structural investigation of the photoinduced spin transition in the three states molecular system  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH}$ ," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 21, no. 1, p. 136, 2005.
- [124] S. Hayami, Z.-z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, and O. Sato, "First Observation of Light-Induced Excited Spin State Trapping for an Iron(III) Complex," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, no. 29, pp. 7126–7127, 2000.
- [125] N. Huby, L. Guérin, E. Collet, L. Toupet, J.-C. Ameline, H. Cailleau, T. Roisnel, T. Tayagaki, and K. Tanaka, "Photoinduced spin transition probed by x-ray diffraction," *Phys. Rev. B*, vol. 69, p. 020101, Jan. 2004.
- [126] S. Mouri, N. Ould Moussa, G. Molnár, J. Real, A. Gaspar, A. Bousseksou, and K. Tanaka, "Light induced excited spin state trapping in the binuclear spin crossover compound  $[\text{Fe}(\text{bpym})(\text{NCS})_2]_2(\text{bpym})$  exhibiting a high-spin ground state," *Chemical Physics Letters*, vol. 456, no. 4–6, pp. 215–219, 2008.
- [127] N. O. Moussa, E. Trzop, S. Mouri, S. Zein, G. Molnár, A. B. Gaspar, E. Collet, M. Buron-Le Cointe, J. A. Real, S. Borshch, K. Tanaka, H. Cailleau, and A. Bousseksou, "Wavelength selective light-induced magnetic effects in the binuclear spin crossover compound  $[\text{Fe}(\text{bt})\text{NCS}_2]_2(\text{bpym})$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 5, p. 054101, 2007.
- [128] A. Hauser, "Reversibility of light-induced excited spin state trapping in the  $\text{Fe}(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$ , and the  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{ptz})_6(\text{BF}_4)_2$  spin-crossover systems," *Chemical Physics Letters*, vol. 124, pp. 543–548, Mar. 1986.
- [129] A. Jabłoński, "Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes," *nat*, vol. 131, pp. 839–840, 1933.
- [130] M. Buron-Le Cointe, E. Collet, L. Guérin, M. Lemée-Cailleau, H. Cailleau, M. Wulff, T. Luty, S. Koshihara, and K. Tanaka, "Time-resolved X-ray diffraction : a wonderful tool for probing structural photo-induced phase transitions," *6th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter (EXCON '04)*, vol. 112, no. 1–4, pp. 235–241, 2005.
- [131] C.-F. Sheu, S. Pillet, Y.-C. Lin, S.-M. Chen, I.-J. Hsu, C. Lecomte, and Y. Wang, "Magnetostructural Relationship in the Spin-Crossover Complex  $t\text{-}\{\text{Fe}(\text{abpt})_2[\text{N}(\text{CN})_2]_2\}$  : Polymorphism and Disorder Phenomenon," *Inorganic Chemistry*, vol. 47, no. 23, pp. 10866–10874, 2008.
- [132] J.-F. Létard, J. S. Costa, S. Marcen, C. Carbonera, C. Desplanches, Atsushi Kobayashi, N. Daro, P. Guionneau, and J.-P. Ader, "Does cooperativity influence the lifetime of the photo-induced HS state?," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 21, no. 1, p. 23, 2005.
- [133] G. Lebedev, S. Pillet, C. Baldé, P. Guionneau, C. Desplanches, and J. F. Létard, "Kinetics of photo-induced phase transition and relaxation in the spin-crossover complexes  $[\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ , influence of metal dilution," *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, vol. 5, no. 1, p. 012025, 2009.

- [134] C. Balde, C. Desplanches, O. Nguyen, J.-F. Létard, and E. Freysz, "Complete temperature study of the relaxation from HS to LS state in the mixed  $[\text{Fe}_x \text{Zn}_{1-x} (\text{Phen})_2 (\text{NCS})_2]$  systems (with  $x = 1, 0.73, 0.5, 0.32, 0.19$  and  $0.04$ )," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 148, no. 1, p. 012026, 2009.
- [135] C. Balde, C. Desplanches, A. Wattiaux, P. Guionneau, P. Gutlich, and J.-F. Letard, "Effect of metal dilution on the light-induced spin transition in  $[\text{Fe}_x \text{Zn}_{1-x} (\text{phen})_2 (\text{NCS})_2]$  (phen = 1,10-phenanthroline)," *Dalton Transactions*, no. 20, pp. 2702–2707, 2008.
- [136] T. Tayagaki, A. Galet, G. Molnár, M. C. Muñoz, A. Zwick, K. Tanaka, J.-A. Real, and A. Bousseksou, "Metal Dilution Effects on the Spin-Crossover Properties of the Three-Dimensional Coordination Polymer  $\text{Fe}(\text{pyrazine})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 31, pp. 14859–14867, 2005.
- [137] J. Jeftić and A. Hauser, "Pressure Study of the Thermal Spin Transition and the High-Spin  $\rightarrow$  Low-Spin Relaxation in the R3 and P1 Crystallographic Phases of  $[\text{Zn}_{1-x} \text{Fe}_x (\text{ptz})_6] (\text{BF}_4)_2$  Single Crystals ( $x = 0.1, 0.32$ , and  $1$ ; ptz = 1-n-propyltetrazole)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 49, pp. 10262–10270, 1997.
- [138] H. Constant-Machado, J. Linares, F. Varret, J. Haasnoot, J. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, and A. Bousseksou, "Dilution Effects in a Spin Crossover System, Modelled in Terms of Direct and Indirect Intermolecular Interactions," *J. Phys. I France*, vol. 6, no. 9, pp. 1203–1216, 1996.
- [139] J. Jeftić, H. Romstedt, and A. Hauser, "The interplay between the spin transition and the crystallographic phase transition in the Fe(II) spin-crossover system  $[\text{Zn}_{1-x} \text{Fe}_x (\text{ptz})_6] (\text{BF}_4)_2$  ( $x = 0.1, 1$ ; ptz = 1-propyltetrazole)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 57, pp. 1743–1750, Nov. 1996.
- [140] J.-P. Martin, J. Zarembowitch, A. Dworkin, J. G. Haasnoot, and E. Cudjovi, "Solid-State Effects in Spin Transitions : Influence of Iron(II) Dilution on the Magnetic and Calorimetric Properties of the Series  $[\text{Fe}_x \text{Ni}_{1-x} (4,4'\text{-bis}(1,2,4\text{-triazole}))_2 (\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ," *Inorganic Chemistry*, vol. 33, no. 12, pp. 2617–2623, 1994.
- [141] C. Carbonera, C. A. Kilner, J.-F. Letard, and M. A. Halcrow, "Anion doping as a probe of cooperativity in the molecular spin-crossover compound  $[\text{FeL}_2] [\text{BF}_4]_2$  (L = 2,6-di{pyrazol-1-yl}pyridine)," *Dalton Transactions*, no. 13, pp. 1284–1292, 2007.
- [142] C. Carbonera, J. Sanchez Costa, V. A. Money, J. Elhaik, J. A. K. Howard, M. A. Halcrow, and J.-F. Letard, "Photomagnetic properties of iron(ii) spin crossover complexes of 2,6-dipyrazolylpyridine and 2,6-dipyrazolylpyrazine ligands," *Dalton Transactions*, no. 25, pp. 3058–3066, 2006.
- [143] J. Elhaik, C. A. Kilner, and M. A. Halcrow, "Structural diversity in iron(ii) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine and 2,6-di(3-methylpyrazol-1-yl)pyridine," *Dalton Transactions*, no. 6, pp. 823–830, 2006.
- [144] J. M. Holland, J. A. McAllister, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, A. J. Bridgeman, and M. A. Halcrow, "Stereochemical effects on the spin-state transition shown by salts of  $[\text{FeL}_2]^{2+}$  [L = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine]," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, no. 4, pp. 548–554, 2002.

- [145] J. M. Holland, J. A. McAllister, Z. Lu, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, and M. A. Halcrow, "An unusual abrupt thermal spin-state transition in  $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$  [L = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine]," *Chemical Communications*, no. 6, pp. 577–578, 2001.
- [146] V. A. Money, J. Elhaik, M. A. Halcrow, and J. A. K. Howard, "The thermal and light induced spin transition in  $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$  (L = 2,6-dipyrazol-1-yl-4-hydroxymethylpyridine)," *Dalton Transactions*, no. 10, pp. 1516–1518, 2004.
- [147] V. A. Money, J. S. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, J. Elhaik, M. A. Halcrow, J. A. Howard, and J.-F. Létard, "A photomagnetic study of three iron(II) compounds containing ligands from the 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine series," *Chemical Physics Letters*, vol. 391, no. 4–6, pp. 273–277, 2004.
- [148] V. A. Money, I. Radosavljevic Evans, M. A. Halcrow, A. E. Goeta, and J. A. K. Howard, "Light induced excited high spin-state trapping in  $[\text{FeL}_2](\text{BF}_4)_2$  (L = 2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine)," *Chemical Communications*, no. 1, pp. 158–159, 2003.
- [149] A. L. Thompson, V. A. Money, A. E. Goeta, and J. A. Howard, "Structural studies of thermal- and light- induced transitions in iron(II) spin-crossover complexes," *Aspects expérimentaux, spectroscopiques et théoriques en chimie inorganique Integrated experimental spectroscopic and theoretical aspects of inorganic chemistry*, vol. 8, pp. 1365–1373, Sept. 2005.
- [150] G. Ghigo, B. O. Roos, and P.-Å. Malmqvist, "A modified definition of the zeroth-order Hamiltonian in multiconfigurational perturbation theory (CASPT2)," *Chemical Physics Letters*, vol. 396, pp. 142–149, Sept. 2004.
- [151] M. Kepenekian, V. Robert, and B. Le Guennic, "What zeroth-order Hamiltonian for CASPT2 adiabatic energetics of  $\text{Fe(II)}\text{N}_6$  architectures?," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 11, 2009.
- [152] M. Kepenekian, B. L. Guennic, and V. Robert, "Primary Role of the Electrostatic Contributions in a Rational Growth of Hysteresis Loop in Spin-Crossover  $\text{Fe(II)}$  Complexes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 32, pp. 11498–11502, 2009.
- [153] K. Pierloot and S. Vancoillie, "Relative energy of the high- ( $^5\text{T}_{2g}$ ) and low- ( $^1\text{A}_{1g}$ ) spin states of  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , and  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$  : CASPT2 versus density functional theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 12, 2006.
- [154] C. D. Graaf and C. Sousa, "On the role of the metal-to-ligand charge transfer states in the light-induced spin crossover in  $\text{Fe}^{II}$  (bpy) $_3$ ," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 111, no. 13, pp. 3385–3393, 2011.
- [155] C. D. Graaf and C. Sousa, "On the role of the metal-to-ligand charge transfer states in the light-induced spin crossover in  $\text{Fe}^{II}$  (bpy) $_3$ ," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 111, no. 13, pp. 3385–3393, 2011.
- [156] A. Hauser, "Excited-state lifetimes of  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$  and  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ ," *Chemical Physics Letters*, vol. 173, pp. 507–512, Oct. 1990.
- [157] C. Sousa, C. de Graaf, A. Rudavskiy, R. Broer, J. Tatchen, M. Etinski, and C. M. Marian, "Ultrafast Deactivation Mechanism of the Excited Singlet in the Light-Induced Spin Crossover of  $[\text{Fe}(2,2'\text{-bipyridine})_3]^{2+}$ ," *Chemistry – A European Journal*, vol. 19, no. 51, pp. 17541–17551, 2013.

- [158] C. de Graaf and C. Sousa, "Study of the Light-Induced Spin Crossover Process of the  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  Complex," *Chemistry – A European Journal*, vol. 16, no. 15, pp. 4550–4556, 2010.
- [159] C. Consani, M. Prémont-Schwarz, A. ElNahas, C. Bressler, F. van Mourik, A. Cannizzo, and M. Chergui, "Vibrational Coherences and Relaxation in the High-Spin State of Aqueous  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{bpy})_3]^{2+}$ ," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, no. 39, pp. 7184–7187, 2009.
- [160] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, F. van Mourik, C. Bressler, and M. Chergui, "Ultrafast Nonadiabatic Dynamics of  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$  in Solution," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 26, pp. 8199–8206, 2007.
- [161] G. Auböck and M. Chergui, "Sub-50-fs photoinduced spin crossover in  $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ," *Nat Chem*, vol. 7, no. 8, pp. 629–633, 2015.
- [162] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, "New Relativistic ANO Basis Sets for Transition Metal Atoms," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 29, pp. 6575–6579, 2005.
- [163] B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, "Main Group Atoms and Dimers Studied with a New Relativistic ANO Basis Set," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 15, pp. 2851–2858, 2004.
- [164] P.-O. Widmark, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos, "Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions," *Theoretica chimica acta*, vol. 77, no. 5, pp. 291–306, 1990.
- [165] F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. De Vico, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P. Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata, and R. Lindh, "Molcas 8 : New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 37, no. 5, pp. 506–541, 2016.
- [166] M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Letard, and D. Chasseau, "Photo-induced spin-transition : the role of the iron(II) environment distortion," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 61, no. 1, pp. 25–28, 2005.
- [167] M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, and D. Chasseau, "Towards direct correlations between spin-crossover and structural features in iron(II) complexes," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 59, no. 4, pp. 479–486, 2003.
- [168] M. Marchivie, P. Guionneau, J.-F. Létard, and D. Chasseau, "Photo-induced spin-transition : the role of the iron(II) environment distortion," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 61, no. 1, pp. 25–28, 2005.
- [169] V. A. Money, C. Carbonera, J. Elhaïk, M. A. Halcrow, J. A. K. Howard, and J.-F. Létard, "Interplay Between Kinetically Slow Thermal Spin-Crossover and Metastable High-Spin State Relaxation in an Iron(II) Complex with Similar  $T_{1/2}$  and  $T(\text{LIESST})$ ," *Chemistry – A European Journal*, vol. 13, no. 19, pp. 5503–5514, 2007.

- [170] J.-F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. S. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, and L. Goux-Capes, "A Guideline to the Design of Molecular-Based Materials with Long-Lived Photomagnetic Lifetimes," *Chemistry – A European Journal*, vol. 11, no. 16, pp. 4582–4589, 2005.
- [171] A. Hauser, "Intersystem crossing in Fe(II) coordination compounds," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 111, pp. 275–290, 1991.
- [172] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, and O. Kahn, "Structural, Magnetic, and Photomagnetic Studies of a Mononuclear Iron(II) Derivative Exhibiting an Exceptionally Abrupt Spin Transition. Light-Induced Thermal Hysteresis Phenomenon," *Inorganic Chemistry*, vol. 37, no. 17, pp. 4432–4441, 1998.
- [173] J.-F. Létard, G. Chastanet, O. Nguyen, S. Marcén, M. Marchivie, P. Guionneau, D. Chasseau, and P. Gütllich, "Spin Crossover Properties of the  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  Complex — Phases I and II," in *Molecular Magnets Recent Highlights* (W. Linert and M. Verdaguer, eds.), pp. 49–66, Vienna : Springer Vienna, 2003.
- [174] V. Legrand, S. Pechev, J.-F. Letard, and P. Guionneau, "Synergy between polymorphism, pressure, spin-crossover and temperature in  $[\text{Fe}(\text{PM-BiA})_2(\text{NCS})_2]$  : a neutron powder diffraction investigation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 33, pp. 13872–13880, 2013.
- [175] M. Sorai and S. Seki, "Phonon coupled cooperative low-spin  $^1\text{A}_1$  high-spin  $^5\text{T}_2$  transition in  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  and  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$  crystals," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 35, pp. 555–570, Jan. 1974.
- [176] A. Bousseksou, J. J. McGarvey, F. Varret, J. A. Real, J.-P. Tuchagues, A. C. Dennis, and M. L. Boillot, "Raman spectroscopy of the high- and low-spin states of the spin crossover complex  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  : an initial approach to estimation of vibrational contributions to the associated entropy change," *Chemical Physics Letters*, vol. 318, no. 4–5, pp. 409–416, 2000.
- [177] M. Reiher, "Theoretical Study of the  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  Spin-Crossover Complex with Reparametrized Density Functionals," *Inorganic Chemistry*, vol. 41, no. 25, pp. 6928–6935, 2002.
- [178] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara, "Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets," *Nature*, vol. 383, pp. 145–147, Sept. 1996.
- [179] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo, "Macroscopic Measurement of Resonant Magnetization Tunneling in High-Spin Molecules," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, no. 20, pp. 3830–3833, 1996.
- [180] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, and M. Guillot, "Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground  $S = 10$  state in  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, no. 15, pp. 5873–5874, 1991.
- [181] O. V. Farberovich and V. L. Mazalova, "Ultrafast quantum spin-state switching in the Co-octaethylporphyrin molecular magnet with a terahertz pulsed magnetic field," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 405, pp. 169–173, 2016.

- [182] K. Katoh, T. Komeda, and M. Yamashita, "The Frontier of Molecular Spintronics Based on Multiple-Decker Phthalocyaninato TbIII Single-Molecule Magnets," *The Chemical Record*, vol. 16, no. 2, pp. 987–1016, 2016.
- [183] S. K. Singh and G. Rajaraman, "Deciphering the origin of giant magnetic anisotropy and fast quantum tunnelling in Rhenium(IV) single-molecule magnets," *Nat Commun*, vol. 7, 2016.
- [184] L. Rosado Piquer and E. C. Sanudo, "Heterometallic 3d-4f single-molecule magnets," *Dalton Transactions*, vol. 44, no. 19, pp. 8771–8780, 2015.
- [185] H. Hao, X. Zheng, T. Jia, and Z. Zeng, "Room temperature memory device using single-molecule magnets," *RSC Advances*, vol. 5, no. 67, pp. 54667–54671, 2015.
- [186] J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, X.-M. Chen, and M.-L. Tong, "A Stable Pentagonal Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnet with a Record Magnetization Reversal Barrier over 1000 K," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 16, pp. 5441–5450, 2016.
- [187] A. L. Barra, D. Gatteschi, and R. Sessoli, "High-frequency EPR spectra of a molecular nanomagnet : Understanding quantum tunneling of the magnetization," *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 8192–8198, Oct. 1997.
- [188] S. Campbell, J. Booth, J. Cadogan, T. Hicks, J. Rhyne, T. Shinjo, G. Wiesinger, A. Barra, A. Caneschi, D. Gatteschi, and R. Sessoli, "International Conference on Magnetism Very high field EPR study of a molecular nanomagnet," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 177, pp. 709–710, Jan. 1998.
- [189] L. Brunel, A. Barra, and G. Martinez, "High field electron spin resonance," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 204, pp. 298–302, Jan. 1995.
- [190] A. Barra, L. Brunel, and J. Robert, "EPR spectroscopy at very high field," *Chemical Physics Letters*, vol. 165, pp. 107–109, Jan. 1990.
- [191] G. Rogez, J.-N. Rebilly, A.-L. Barra, L. Sorace, G. Blondin, N. Kirchner, M. Duran, J. van Slageren, S. Parsons, L. Ricard, A. Marvilliers, and T. Mallah, "Very Large Ising-Type Magnetic Anisotropy in a Mononuclear Ni<sup>II</sup> Complex," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 12, pp. 1876–1879, 2005.
- [192] J.-N. Rebilly, G. Charron, E. Rivière, R. Guillot, A.-L. Barra, M. D. Serrano, J. van Slageren, and T. Mallah, "Large Magnetic Anisotropy in Pentacoordinate Ni<sup>II</sup> Complexes," *Chemistry – A European Journal*, vol. 14, no. 4, pp. 1169–1177, 2008.
- [193] G. Charron, F. Bellot, F. Cisnetti, G. Pelosi, J.-N. Rebilly, E. Rivière, A.-L. Barra, T. Mallah, and C. Policar, "Glycoligands Tuning the Magnetic Anisotropy of Ni(II) Complexes," *Chemistry – A European Journal*, vol. 13, no. 10, pp. 2774–2782, 2007.
- [194] J. Krzystek, S. A. Zvyagin, A. Ozarowski, A. T. Fiedler, T. C. Brunold, and J. Telser, "Definitive Spectroscopic Determination of Zero-Field Splitting in High-Spin Cobalt(II)," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 7, pp. 2148–2155, 2004.
- [195] R. L. Carlin, R. D. Chirico, E. Sinn, G. Mennenga, and L. J. De Jongh, "Magnetic ordering in cobalt chloride-triphenylphosphine (CoCl<sub>2.2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) and cobalt bromide-triphenylphosphine (CoBr<sub>2.2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)," *Inorganic Chemistry*, vol. 21, no. 6, pp. 2218–2222, 1982.

- [196] D. E. Woon and T. H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1358–1371, 1993.
- [197] T. H. Dunning, "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, no. 2, pp. 1007–1023, 1989.
- [198] S. Fang, M.-S. Lee, D. A. Hrovat, and W. T. Borden, "Ab Initio Calculations Show Why m-Phenylene Is Not Always a Ferromagnetic Coupler," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 25, pp. 6727–6731, 1995.
- [199] W. T. Borden, H. Iwamura, and J. A. Berson, "Violations of Hund's Rule in Non-Kekule Hydrocarbons : Theoretical Prediction and Experimental Verification," *Accounts of Chemical Research*, vol. 27, no. 4, pp. 109–116, 1994.
- [200] A. A. Ovchinnikov, "Multiplicity of the ground state of large alternant organic molecules with conjugated bonds," *Theoretica chimica acta*, vol. 47, no. 4, pp. 297–304, 1978.
- [201] N. Suaud and M. B. Lepetit, "Ab initio evaluation of the charge ordering in  $\alpha'$   $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ," *Physical Review Letters*, vol. 88, p. 056405, Feb. 2002. WOS :000173687500054.
- [202] N. Suaud and M. B. Lepetit, "Ab initio evaluation of local effective interactions in  $\alpha'$ - $\text{NaV}_2\text{O}_5$ ," *Physical Review B*, vol. 62, pp. 402–409, July 2000. WOS :000088037000071.
- [203] N. Suaud, X. López, N. Ben Amor, N. A. G. Bandeira, C. de Graaf, and J. M. Poblet, "Accuracy of Embedded Fragment Calculation for Evaluating Electron Interactions in Mixed Valence Magnetic Systems : Study of 2e-Reduced Lindqvist Polyoxometalates," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 11, no. 2, pp. 550–559, 2015.
- [204] S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, N. Suaud, O. Svoboda, R. Bastardis, N. Guihery, and J. J. Palacios, "Electrically Switchable Magnetic Molecules : Inducing a Magnetic Coupling by Means of an External Electric Field in a Mixed-Valence Polyoxovanadate Cluster," *Chemistry-a European Journal*, vol. 21, pp. 763–769, Jan. 2015. WOS :000347231300032.
- [205] S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, A. Gaita-Arino, N. Suaud, O. Svoboda, and E. Coronado, "Modelling electric field control of the spin state in the mixed-valence polyoxometalate  $[\text{GeV}_{14}\text{O}_{40}]^{(8-)}$ ," *Chemical Communications*, vol. 49, no. 83, pp. 9621–9623, 2013. WOS :000324894200030.
- [206] N. Suaud, Y. Masaro, E. Coronado, J. M. Clemente-Juan, and N. Guihéry, "Origin of the Paramagnetic Properties of the Mixed-Valence Polyoxometalate  $[\text{GeV}_{14}\text{O}_{40}]^{(8-)}$  Reduced by Two Electrons : Wave Function Theory and Model Hamiltonian Calculations," *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. 5109–5114, Dec. 2009. WOS :000272825000009.
- [207] C. J. Calzado, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, and N. Suaud, "Role of the electron transfer and magnetic exchange interactions in the magnetic properties of mixed-valence polyoxovanadate complexes," *Inorganic Chemistry*, vol. 47, pp. 5889–5901, July 2008. WOS :000257278000053.
- [208] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Arino, and N. Suaud, "Mixed-valence polyoxometalates : Spin-coupling and electron distribution in the decawolframate anion

- reduced by two electrons,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, pp. 9969–9977, Oct. 2007. WOS :000249838100041.
- [209] N. Suaud, A. Gaita-Arino, J. M. Clemente-Juan, and E. Coronado, “Electron delocalization and electrostatic repulsion at the origin of the strong spin coupling in mixed-valence Keggin polyoxometalates : Ab initio calculations of the one- and two-electron processes,” *Chemistry-a European Journal*, vol. 10, pp. 4041–4053, Aug. 2004. WOS :000223593400020.
- [210] N. Suaud, A. Gaita-Arino, J. M. Clemente-Juan, J. Sanchez-Marin, and E. Coronado, “Ab initio calculations of the transfer parameters and coulombic repulsion and estimation of their effects on the electron delocalization and magnetic coupling in mixed-valence Keggin polyoxotungstates,” *Polyhedron*, vol. 22, pp. 2331–2337, July 2003. WOS :000184601600088.
- [211] N. Suaud, A. Gaita-Arino, J. M. Clemente-Juan, J. Sanchez-Marin, and E. Coronado, “Electron delocalization in mixed-valence Keggin polyoxometalates. Ab initio calculation of the local effective transfer integrals and its consequences on the spin coupling,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, pp. 15134–15140, Dec. 2002. WOS :000179817000062.
- [212] S. Loth, M. Etzkorn, C. P. Lutz, D. M. Eigler, and A. J. Heinrich, “Measurement of Fast Electron Spin Relaxation Times with Atomic Resolution,” *Science*, vol. 329, pp. 1628–1630, 2010.
- [213] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, “Single-Atom Spin-Flip Spectroscopy,” *Science*, vol. 306, no. 5695, pp. 466–469, 2004.
- [214] Y. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom, “Coherent spin manipulation without magnetic fields in strained semiconductors,” *Nature*, vol. 427, pp. 50–53, Jan. 2004.
- [215] R. Ruamps, L. J. Batchelor, R. Maurice, N. Gogoi, P. Jiménez-Lozano, N. Guihéry, C. de Graaf, A.-L. Barra, J.-P. Sutter, and T. Mallah, “Origin of the Magnetic Anisotropy in Heptacoordinate NiII and CoII Complexes,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 19, no. 3, pp. 950–956, 2013.
- [216] M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, and A. Gaita-Ariño, “Mononuclear Lanthanide Single-Molecule Magnets Based on Polyoxometalates,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 28, pp. 8874–8875, 2008.
- [217] M. A. AlDamen, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, C. Martí-Gastaldo, F. Luis, and O. Montero, “Mononuclear Lanthanide Single Molecule Magnets Based on the Polyoxometalates  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  and  $[\text{Ln}(\beta\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$  ( $\text{LnIII} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{and Yb}$ ),” *Inorganic Chemistry*, vol. 48, no. 8, pp. 3467–3479, 2009.
- [218] J. J. Baldoví, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, and A. Palií, “An updated version of the computational package SIMPRE that uses the standard conventions for Stevens crystal field parameters,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 35, no. 26, pp. 1930–1934, 2014.

- [219] M. Karbowski and C. Rudowicz, “Software package SIMPRE—Revisited,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 35, no. 26, pp. 1935–1941, 2014.
- [220] J. J. Baldoví, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, and A. Palií, “SIMPRE : A software package to calculate crystal field parameters, energy levels, and magnetic properties on mononuclear lanthanoid complexes based on charge distributions,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 34, no. 22, pp. 1961–1967, 2013.
- [221] L. J. Batchelor, I. Cimatti, R. Guillot, F. Tuna, W. Wernsdorfer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, V. E. Campbell, and T. Mallah, “Chemical tuning of the magnetic relaxation in dysprosium(iii) mononuclear complexes,” *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 32, pp. 12146–12149, 2014.
- [222] F. Shao, B. Cahier, N. Guihery, E. Riviere, R. Guillot, A.-L. Barra, Y. Lan, W. Wernsdorfer, V. E. Campbell, and T. Mallah, “Tuning the Ising-type anisotropy in trigonal bipyramidal Co(ii) complexes,” *Chemical Communications*, vol. 51, no. 92, pp. 16475–16478, 2015.
- [223] J. Martínez-Lillo, J. Cano, W. Wernsdorfer, and E. K. Brechin, “The Effect of Crystal Packing and ReIV Ions on the Magnetisation Relaxation of [Mn<sub>6</sub>]-Based Molecular Magnets,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 21, no. 24, pp. 8790–8798, 2015.
- [224] S. Thiele, F. Balestro, R. Ballou, S. Klyatskaya, M. Ruben, and W. Wernsdorfer, “Electrically driven nuclear spin resonance in single-molecule magnets,” *Science*, vol. 344, no. 6188, p. 1135, 2014.

# Table des figures

1.1.1	Schéma de principe d'obtention des OM magnétiques pour un système diradicalaire. . . . .	10
1.1.2	Numérotation des atomes de C dans le méthylène-benzène (gauche) et le méthylène-naphtalène (droite). . . . .	11
1.1.3	Diradicaux organiques étudiés. . . . .	12
1.1.4	Représentation des OM magnétiques du diméthylène-naphtalène obtenues à différents niveaux de calcul. Les ON correspondent aux OM naturelles obtenues par la méthode que nous avons proposée. . . . .	15
1.2.1	Représentation schématique des interactions dans un système à double-échange	20
1.3.1	Représentation schématique de l'habillage colonne . . . . .	25
2.1.1	Le Keggin $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ , X=Si ou P et M= Mo ou W principalement. . . . .	35
2.1.2	Schéma des processus redox du Wells-Dawson . . . . .	36
2.1.3	Exemple de POM complexes basés sur des ions Keggin trivacants . . . . .	37
2.1.4	Couplage magnétique induit par un électron issu d'un processus d'oxydoréduction.	38
2.2.1	Représentation d'un Lindqvist à partir (a) de polyèdres $\text{MO}_6$ , (b) de « boules et bâtons » et (c) en ne représentant que les centres métalliques. . . . .	39
2.2.2	Schéma des 6 OA magnétiques du Lindqvist. En bleu les transferts électroniques de type t depuis l'OA a, en vert celui de type t'. . . . .	40
2.2.3	Principe du calcul IterNat . . . . .	41
2.2.4	Partie de la matrice représentative du hamiltonien effectif du $\text{Mo}_6$ (valeurs en meV). . . . .	43
2.2.5	Schémas des principaux mécanismes responsables du couplage magnétique (haut) et de l'échange-transfert (bas). . . . .	43
2.2.6	Représentation des couplages $t1 + e' = \langle a\bar{b} H a\bar{c} \rangle$ (haut) et $t2 + e = \langle a\bar{c} H a\bar{e} \rangle$ (bas). . . . .	44
2.3.1	Modèle de Hückel pour deux électrons dans un triangle équilatéral (gauche) et modèle t-V pour deux électrons dans un carré. . . . .	49
2.3.2	Configurations les plus favorables pour les deux électrons du $\text{Mo}_5\text{W}$ . Le W est le site à l'arrière, la pyramide à base carrée décrite dans le texte est perpendiculaire à la feuille et pointe vers le lecteur. . . . .	50
2.3.3	Énergie (meV) des états des ensembles a, b et c pris séparément. . . . .	51
2.3.4	Énergie (meV) des états des ensembles (a+b) et (a+c). . . . .	51
2.3.5	Modèle de Hückel pour un triangle avec des intégrales de saut de signe différent.	52

2.3.6	Énergie (meV) des états de (a+b+c). . . . .	52
2.3.7	Représentation des Lindqvist $\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x$ . En gris les Mo, en noir les W. : (a) $\text{Mo}_6$ ; (b) $\text{Mo}_5\text{W}$ ; (c) $\text{trans-Mo}_4\text{W}_2$ ; (d) $\text{cis-Mo}_4\text{W}_2$ ; (e) $\text{fac-Mo}_3\text{W}_3$ ; (f) $\text{mer-Mo}_3\text{W}_3$ ; (g) $\text{trans-Mo}_2\text{W}_4$ ; (h) $\text{cis-Mo}_4\text{W}_2$ ; (i) $\text{trans-MoW}_5$ ; (j) $\text{W}_6$ . . . . .	54
2.4.1	Fragments utilisés pour les calculs sur le $\text{W}_{12}$ et mise en évidence des atomes qui sont traités explicitement ou modélisés par des charges et TIPs dans les différents fragments. Les autres atomes du reste du Keggin sont dans tous les cas modélisés par des charges et des TIPs. . . . .	56
2.4.2	Structure du $\text{W}_{10}$ . 1 et 1' sont appelés sites polaires, 2-5 et 2'-5' sites tropicaux.	58
2.4.3	Courbes de $\chi T$ du $\text{V}_{18}$ , tiré de [92]. . . . .	60
2.4.4	Représentations de le série de composés $[\text{Te}_2\text{XMo}_8^{\text{VI}}\text{V}_4^{\text{IV}}\text{O}_{40}]^{n-}$ avec $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}$ , $\text{As}^{\text{V}}$ , $\text{Si}^{\text{IV}}$ , $\text{Ge}^{\text{IV}}$ . . . . .	61
2.4.5	Courbes $\chi T$ théoriques et expérimentale du $\text{Mo}_8\text{V}_4$ . . . . .	62
2.4.6	Courbe $\chi T$ de $[\text{Te}_2\text{AsMo}_8^{\text{VI}}\text{V}_4^{\text{IV}}\text{O}_{40}]^{n-}$ calculée pour 2, 3 et 4 électrons délocalisés sur les métaux. . . . .	62
2.5.1	Le $\text{V}_{14}$ entouré de ses cations plus proches voisins. En jaune et bleu les contre-ions $\text{Na}^+$ et $\text{K}^+$ . . . . .	63
2.5.2	Effet du champ électrique sur le spectre de basse énergie. En encart, la différence d'énergie entre l'état fondamental singulet et le premier état excité triplet. La définition de ce qui est ici caractérisé par neutre ou ionique est donnée dans les paragraphes qui suivent. . . . .	64
2.5.3	Évolution de l'intensité du champ nécessaire à la transition en fonction de l'énergie orbitale des sites apicaux. . . . .	66
2.5.4	Échange de spin par application d'un couplage entre eux. . . . .	67
3.0.1	Schéma de la transition de spin induite thermiquement. . . . .	69
3.1.1	Structure du fragment $\text{Co}(\text{NC})_5(\text{OH}_2)^{2-/3-}$ . d est la distance Co-O et z l'écart de Co à la position centrale qu'il occupe dans $\text{Co}(\text{NC})_6$ . . . . .	71
3.2.1	Schéma de l'évolution avec la température de l'état de spin d'un composé LIESST pour un système non dilué (a) ou dilué (b). . . . .	73
3.2.2	Diagramme de Jablonski simplifié de la transition LIESST d'un complexe du $\text{Fe}^{2+}$ . . . . .	74
3.2.3	Représentation schématique du $[\text{Fe}(\text{dipyrazolpyridine})_2]^{2+}$ . . . . .	75
3.2.4	PEC du $[\text{Fe}(\text{dipyrazolpyridine})_2]^{2+}$ . . . . .	76
3.2.5	Représentation des orbitales anti-liantes des états triplets les plus bas. . . . .	78
3.2.6	Proposition de mécanismes de transition LIESST (a, b et c) et reverse-LIESST du $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$ (d). . . . .	79
3.2.7	Spectre d'absorption du $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$ calculé aux niveaux CASPT2 et MS- CASPT2. . . . .	81
3.2.8	Spectre d'absorption du $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ calculé aux niveaux CASPT2 et MS- CASPT2. . . . .	82
3.2.9	Définition des angles $\varphi$ . . . . .	83

3.2.10	Température LIESST de composés $\text{FeL}_2(\text{NCS})_2$ en fonction de $\Delta\Theta = \Theta_{\text{HS}} - \Theta_{\text{BS}}$ . Figure tirée de la référence [168] où l'on peut trouver la correspondance entre les numéros et la nature des ligands. . . . .	84
3.2.11	Relation entre T(LIESST) et $T_{1/2}$ , tiré de [170] . . . . .	84
3.2.12	Définition des énergies $\Delta E_{\text{HB}}$ et $\Delta E_b$ . . . . .	84
3.2.13	Illustration de la relation entre T(LIESST) et la hauteur de la barrière de potentiel depuis l'état HS. . . . .	85
3.2.14	Angle $\phi$ dont l'effet sur l'énergie potentielle des états BS et HS est étudié. . . . .	86
3.2.15	Surface d'énergie potentielle des états BS et HS du complexe modèle. $\delta$ est la coordonnée reliant les fonds de puits. Voir le texte pour la définition de $\Delta\phi$ . . . . .	86
3.2.16	Courbes d'énergie potentielle des états HS et BS pour des distorsions variables de l'état HS. . . . .	87
3.2.17	Variation de la hauteur de la barrière de potentiel depuis l'état HS en fonction de $\Delta\Phi$ . . . . .	88
3.2.18	Coupe de la PES pour des valeurs de $\Phi$ fixées. . . . .	88
3.2.19	Différence d'énergie entre les fonds de puits en fonction de $\Phi$ . . . . .	89
3.2.20	Évolution de $E_b$ avec $E_{\text{HL}}$ . . . . .	89
4.3.1	Les trois complexes de $\text{Ni}^{2+}$ . En bleu clair les Ni, bleu foncé les N, rouge les O, vert les Cl et gris les C (les H ne sont pas représentés). Les groupements méthyles éloignés du centre métallique ont été substitués par des H. . . . .	94
4.3.2	Complexe $\text{Co}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ . En Bleu de Co, vert les Cl, orange les N et gris les C (les H ne sont pas représentés). . . . .	100
4.3.3	Les 3 complexes du Fe(II) (1Fe à gauche, 2Fe au centre et 3Fe à droite) alignés selon les axes magnétiques. En jaune le Fe, bleu les N et gris les C (les H ne sont pas représentés). . . . .	101
4.3.4	Angles et distances impliquant le fer et les atomes de sa sphère de coordination pour les trois complexes. Les deux atomes de N du haut appartiennent au cycle pyridinique des ligands, le trait plein les reliant à l'autre azote chélatant du même ligand . . . . .	102
4.3.5	Spectre (en $\text{cm}^{-1}$ ) des quintuplets et contribution à D (en rouge, en $\text{cm}^{-1}$ ) de chacun pour les trois complexes. . . . .	104
4.3.6	OM doublement occupée de 1Fe dans l'état fondamental (à gauche) et dans le premier état excité (à droite). Pour 2Fe et 3Fe ces OM sont sensiblement les mêmes. . . . .	105
4.3.7	Évolution de D avec l'angle N-Fe-N pour 2 N du ligand bidente (gauche), avec les distances $d(\text{Fe-NCH})=2,0\text{\AA}+\Delta\text{Distance}$ et $d(\text{Fe-NC}^-)=2,0\text{\AA}-\Delta\text{Distance}$ (centre) et avec $\theta$ (droite). . . . .	106
4.3.8	Schéma de l'interaction SO de l'état fondamental avec le premier état excité. . . . .	109
4.3.9	Schéma de l'interaction SO de l'état fondamental avec le deuxième état excité. . . . .	110
5.1.1	Exemple de molécules pour lesquelles le spin de l'état fondamental peut être prévu par la règle d'Ovchinnikov. . . . .	113
5.1.2	Molécules dont les atomes de carbone porteurs de spins minoritaires ont été saturés. . . . .	114

5.1.3 Couplages des briques magnétiques entre elles. . . . . 115



1.18	Énergie (en meV) des états à un électron par orbitale. Comparaison des résultats obtenus avec les hamiltoniens modèles et des résultats CASCI et DDCI. . . . .	32
1.19	Matrice représentative du hamiltonien intermédiaire issu de l'habillage mixte (meV). . . . .	32
1.20	Spectre obtenus au niveau CASCI et DDCI et avec des hamiltoniens intermédiaires pour un espace modèle Hubbard (en meV). . . . .	33
2.1	Nombre d'articles trouvés sur ISI Web of Science avec les mots-clé « Polyoxometalate » ou « Polyoxometalates » . . . . .	36
2.2	Interactions dans Mo <sub>6</sub> en meV obtenues à partir de calculs avec 1 électrons célibataire (1e) ou deux (2e). . . . .	45
2.3	Valeurs des interactions dans le Mo <sub>5</sub> W en meV. . . . .	46
2.4	Spectre énergétique en meV du Mo <sub>6</sub> pour différents niveaux de description. . .	48
2.5	Spectre énergétique du Mo <sub>5</sub> W en meV. . . . .	50
2.6	Matrice représentative du hamiltonien modèle simpliste pour le Mo <sub>5</sub> W. t et t' correspondent respectivement aux sauts selon les côtés et les diagonales de la base de la pyramide, t <sub>2</sub> au saut entre le sommet et la base, $\epsilon$ à l'énergie des orbitales de la base par rapport à celle du sommet et V à la différence de répulsion électrostatique selon que les électrons sont sur des sites voisins ou séparés. . . . .	53
2.7	Différence d'énergie (meV) entre les états singulet et triplet les plus bas dans la série Mo <sub>6-x</sub> W <sub>x</sub> . Une valeur négative indique un état singulet fondamental. . .	55
2.8	Valeurs des interactions du W <sub>12</sub> extraites sur les dimères (2W) ou le tétramère (4W). . . . .	57
2.9	Différences de répulsion électrostatique entre sites les plus proches (V <sub>V</sub> ), second voisins (V <sub>IV</sub> ), ..., ou les plus éloignés V <sub>I</sub> . . . . .	57
2.10	Valeurs moyennes des intégrales de saut et d'échange magnétique dans le W <sub>10</sub> , en meV. Les sites tropicaux sont les atomes 2-5 et 2'-5' de la base des pyramides à base carrée. . . . .	59
2.11	Énergies orbitales en meV des centres métalliques du W <sub>10</sub> . . . . .	59
3.1	Nature, énergie et force d'oscillateur des principales transitions depuis l'état fondamental obtenues à partir des résultats CASPT2 pour le [Fe(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> . . . .	82
3.2	Énergie et force d'oscillateur depuis l'état fondamental singulet du [Fe(bpy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> obtenu à l'issue de calculs RASSI-SO avec les énergies et fonctions d'onde issues de calculs MS-CASPT2. Le poids sur des états singulets et triplet de l'état atteint est aussi donné. Le total n'est pas égal à 100% car seules les contributions les plus importantes ont été relevées. . . . .	82
4.1	Expression générale du tenseur D. . . . .	92
4.2	Expression du tenseur D dans le système d'axes magnétiques X, Y et Z. . . . .	93
4.3	Matrice représentative du $\hat{H}_{mod}$ d'un état fondamental triplet. . . . .	95
4.4	Matrice représentative du $\hat{H}_{eff}$ du complexe <b>1Ni</b> . . . . .	95
4.5	Matrice représentative de $\bar{\bar{D}}$ du complexe <b>1Ni</b> (cm <sup>-1</sup> ). . . . .	95
4.6	Paramètres D et E obtenus pour <b>1Ni</b> à différents niveaux de calcul. . . . .	96

---

4.7	Paramètres ZFS calculés et résultats expérimentaux pour le complexe <b>2Ni</b> . . .	97
4.8	Paramètres ZFS calculés et résultats expérimentaux pour le complexe <b>3Ni</b> . . .	97
4.9	Hamiltonien effectif obtenu au deuxième ordre de perturbation dans le cas d'une distorsion axiale d'un système octaédrique. . . . .	99
4.10	Hamiltonien effectif obtenu au deuxième ordre de perturbation dans le cas d'une distorsion axiale d'un système octaédrique. . . . .	99
4.11	Matrice représentative du hamiltonien modèle de ZFS d'un état quartet. . . . .	100
4.12	Comparaison des bases. Calculs obtenus en considérant 5 quintuplets et 35 triplets. . . . .	103
4.13	Comparaison des valeurs de D et E calculées pour le complexe 1Fe pour différents niveaux de calcul et nombre d'états couplés par SO. . . . .	103
4.14	Valeur de D et E pour les 3 complexes de Fe(II). . . . .	103
4.15	Valeur de D pour les complexes réels et les complexes modèles, calculs CAS(6/5)NEVPT2 avec la base 1' pour 5 quintuplets et 35 triplets. . . . .	104



# Chapitre 7

## Données personnelles

### 7.1 Curriculum Vitae

Nicolas Suaud

Né le 7 octobre 1972 à Paris 11

Marié, 1 enfant.

suaud@irsamc.ups-tlse.fr

LCPQ-IRSAMC

Université Toulouse 3

118 route de Narbonne

31062 Toulouse Cedex

#### SITUATION ACTUELLE

Maître de Conférence en section 31 au Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, IRSAMC, Université Paul Sabatier de Toulouse depuis septembre 2004.

#### DIPLÔMES UNIVERSITAIRES

**Déc. 2000** : Docteur en Physique, mention "Très honorable avec félicitations".

**Juin 1997** : DEA de Physique de la matière, Université Paul Sabatier de Toulouse.

**Juin 1996** : Maîtrise de Physique, Université Paul Sabatier de Toulouse, option astronomie-astrophysique.

**Juin 1995** : Diplôme d'ingénieur en électronique et informatique, Institut de Science et Technologie, Université Paris 6.

#### FORMATION UNIVERSITAIRE ET PROFESSIONNELLE

**2002-2004** : ATER à mi-temps en section 31, Univ. P. Sabatier : 192 heures d'enseignement. Recherche : *Calculs d'interactions de type Kondo entre des impuretés de nickel ou de cobalt et des chaînes ou surfaces de cuivre*. Ce travail a donné lieu à 2 publications.

**2001-2002** : Post-doctorant à l'Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, Espagne. Étude des mécanismes de saut, d'échange magnétique et de répulsion électrostatique dans des ions POMs. Ce travail a donné lieu à 4 publications.

**1997-2000** : Thèse au Laboratoire de Physique Quantique, IRSAMC, Université Paul Sabatier de Toulouse "*Calculs ab initio des intégrales de saut et d'échange dans des composés de métaux de transition*". Ce travail a donné lieu à 6 publications.

**Février-Juin 1995** : Stage industriel à AEROSPATIALE Toulouse (aujourd'hui EADS) : *Conception et programmation d'un module prototype destiné à charger un bus de communication sécurisée (soumise au protocole ARINC 629)*. Ce bus équipe l'Airbus A380.

**1992-1995** : Ecole d'ingénieur en électronique et informatique, Institut de Science et Technologie, Université Paris 6.

## 7.2 Liste de publications dans des revues à comité de lecture

- 1999 1. N. Suaud, H. Bolvin, J.-P. Daudey, "Ab initio Calculations of the Magnetic Coupling between a Ni(II) Ion and Two Nitroxyde Radicals", **Inorg. Chem.**, 6089, 38 (1999).
- 2000 2. N. Suaud, M.-B. Lepetit, "Ab initio evaluation of the local effective interactions in  $\alpha'$ NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", **Phys. Rev. B**, 402, 62 (2000).
- 2001 3. M.-B. Lepetit, N. Suaud, "Ab initio evaluation of the local effective interactions in  $\alpha'$ NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", **Int. J. Mod. Phys. B**, 1377, 15 (2001)
- 2002 4. N. Suaud, M.-B. Lepetit, "Ab initio evaluation of the charge ordering in  $\alpha'$ NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>", **Phys. Rev. Letters**, 056405, 88 (2002).
5. I. de P. R. Moreira, N. Suaud, N. Guihéry, J. P. Malrieu, R.. Caballol, J. M. Bofill, F. Illas, "Derivation of spin Hamiltonians from the exact Hamiltonian : Application to systems with two unpaired electrons per magnetic site", **Phys. Rev. B**, 134430, 66 (2002).
6. N. Suaud, A. Gaita-Ariño, J. M. Clemente-Juan, J. Marín-Sánchez, E. Coronado, "Electron delocalization in mixed-valence Keggin polyoxometalates. Ab initio calculation of the local effective transfer integrals and its consequences on the spin coupling.", **J. Am. Chem. Soc.**, 15134, 124 (2002).
- 2003 7. M.-B. Lepetit, N. Suaud, A. Gellé et V. Robert "Environment effects on effective magnetic exchange integrals and local spectroscopy of extended strongly correlated systems", **J. Chem. Phys.** 3966, 118 (2003).
8. N. Suaud, A. Gaita-Ariño, J. M. Clemente-Juan, J. Marín-Sánchez, E. Coronado, "Ab initio calculations of the transfer parameters and coulombic repulsion and estimation of their effects on the electron delocalization and magnetic coupling in mixed-valence Keggin polyoxotungstates", **Polyhedron** 2331, 22 (2003).
9. N. Suaud, G.M. Pastor, S. Evangelisti, D. Maynau "Electronic description using both localized and delocalized orbitals : Application to a transition metal system", **Chem. Phys. Letters** 503, 378 (2003).
- 2004 10. N. Suaud, A. Gaita-Ariño, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, "Electron Delocalization and Electrostatic Repulsion at the Origin of the Strong Spin Coupling in Mixed-Valence Keggin Polyoxometalates. Ab initio Calculations of the One and Two Electron Processes", **Chem. Euro. J.**, 4041, 10 (2004).
11. S. Evangelisti, N. Guihéry, T. Leininger, J.-P. Malrieu, D. Maynau, J.-V. Pitarch-Ruiz, N. Suaud, C. Angeli, R. Cimiraglia, C. J. Calzado, "Local Orbitals for Quasi-Degenerated Systems", **J. Mol. Struc. : Theochem**, 1, 709 (2004).
- 2006 12. R. Bastardis, N. Guihéry, N. Suaud, C. de Graaf, "Competition between double exchange and purely magnetic Heisenberg models in mixed valence systems : Application to half-doped manganites", **J. Chem. Phys.**, 194708, 125 (2006).
- 2007 13. R. Bastardis, N. Guihéry, N. Suaud, "Relation between double exchange and Heisenberg model spectra : Application to the half-doped manganites", **Phys. Rev. B**, 132403, 75 (2007).

14. J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, **N. Suaud**, "Mixed-Valence Polyoxometalates : Spin Coupling and Electron Distribution in the Decawolframate Anion Reduced by Two Electrons", **J. Phys. Chem. A**, 9969, 111 (2007).
- 2008 15. C. J. Calzado, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, **N. Suaud**, "Role of electron transfer and magnetic exchange interactions in the magnetic properties of mixed-valence polyoxovanadate complexes", **Inorg. Chem.**, 5889, 47 (2008).
16. B. Corretja, S. Evangelisti, **N. Suaud**, A theoretical study of saturated  $sp^3$  Nitrogen rings, **J. Mol. Struct. :Theochem**, 9, 863 (2008).
17. P. Labéguerie, C. Boilleau, R. Bastardis, **N. Suaud**, N. Guihéry, J.-P. Malrieu "Is it possible to determine rigorous magnetic Hamiltonians in spin  $s=1$  systems from DFT calculations ?" **J. Chem. Phys.**, 154110, 129 (2008).
- 2009 18. **N. Suaud**, M.L. Bonnet, C. Boilleau, P. Labéguerie, N Guihéry, "Light Induced Excited Spin State Trapping Ab Initio Study of the Physics at the Molecular Level" **J. Am. Chem. Soc.**, 715, 131 (2009).
19. **N. Suaud**, Y. Masaro, E. Coronado, J. M. Clemente-Juan, N. Guihéry, "Origin of the paramagnetic properties of a two-electron reduced  $V_{14}$  polyoxometalate : wave function theory and model hamiltonian calculations." **Eur. J. Inorg. Chem.**, 5109, (2009).
20. R. Maurice, R. Bastardis, C. de Graaf, **N. Suaud**, T. Mallah, N. Guihéry, "Universal theoretical approach to extract anisotropic spin Hamiltonians", **J. Chem. Theo. Comput.**, 2977, 5 (2009).
- 2010 21. C. Boilleau, **N. Suaud**, R. Bastardis, N. Guihéry, J.P. Malrieu "Possible use of DFT approaches for the determination of double exchange interactions." **Theo. Chem. Accounts**, 231, 126 (2010).
22. G. Trinquier, **N. Suaud**, J.P. Malrieu "Theoretical design of high-spin polycyclic hydrocarbon" **Chem. Euro. J.**, 8762, 16 (2010).
- 2011 23. T. Térencio, R. Bastardis, **N. Suaud**, D. Maynau, J. Bonvoisin, J.P. Malrieu, C.J. Calzado, N. Guihéry, "Physical analysis of the through-ligand long-distance magnetic coupling : spin polarization versus Anderson mechanism", **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 12314, 13 (2011).
24. G. Trinquier, **N. Suaud**, N. Guihéry, J.P. Malrieu "Designing magnetic organic lattices from high-spin polycyclic units", **Chem. Phys. Chem.**, 3020, 12 (2011).
- 2012 25. Z. Tabookht, X. López, C. de Graaf, N. Guihéry, **N. Suaud**, N. Benamor "Rationalization of the behavior of  $M_2(CH_3CS_2)_4I$  ( $M = Ni, Pt$ ) chains at room temperature from periodic DFT and ab initio cluster calculations", **J. Comput. Chem.**, 1748, 33 (2012).
26. **N. Suaud**, R. Ruamps, N. Guihéry, J.P. Malrieu, "A strategy to determine accurate active orbitals in organic magnetic systems", **J. Chem. Theo. Comput.**, 4127, 8 (2012).
27. T. Krah, **N. Suaud**, A. Zanchet, V. Robert, N. Ben Amor, "Vacancy-induced electron transfer in FeCo Prussian blue analogue : a theoretical investigation", **Eur. J. Inorg. Chem**, 5777, 35 (2012).
28. C. Boilleau, **N. Suaud**, N. Guihéry, "Ab initio study of the influence of structural parameters on the potential energy surfaces of spin-crossover Fe(II) model compounds", **J. Chem. Phys.**, 224304, 137 (2012).

- 2013 29. S. Cardona-Serra, J.M. Clemente-Juan, A. Gaita-Ariño, **N. Suaud**, O. Svoboda, E. Coronado, "*Electric field control of the spin state in the mixed-valence polyoxometalate  $[GeV_{14}O_{40}]^{8-}$* ", **Chem. Commun.**, 9621, 49 (2013).
- 2014 30. **N. Suaud**, R. Ruamps, N. Guihéry, J.P. Malrieu, "*Singly Occupied MOs in Mono- and Diradical Conjugated Hydrocarbons : Comparison between Variational Single-Reference, Fully Correlated and Huckel Descriptions*", **J. Phys. Chem.**, 5876, 118 (2014).
- 2015 31. S. Cardona-Serra, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, **N. Suaud**, O. Svoboda, R. Bastardis, N. Guihéry, J.J. Palacios, "*Electrically switchable magnetic molecules : Inducing a magnetic coupling by means of an external electric field in a mixed-valence polyoxovanadate cluster*", **Chem. Euro. J.**, 763, 21 (2015).  
« *Very Important Paper* »
32. **N. Suaud**, X. López, N. Ben Amor, N. Bandeira, C. de Graaf, J.M. Poblet « *Accuracy of Embedded Fragment Calculation for evaluating Electron Interactions in Mixed Valence Magnetic Systems : Study of 2e-reduced Lindqvist Polyoxometalates* », **J. Comput. Theo. Chem.**, 550, 11 (2015).
33. B. Pradines, **N. Suaud**, J.P. Malrieu, "*In Search of a Rational Dressing of Intermediate Effective Hamiltonians*", **J. Phys. Chem. A**, 5207, 119 (2015).
- 2016 34. L. Dontot, **N. Suaud**, M. Rapacioli, F. Spiegelman, « *An extended DFTB-CI model for charge-transfer excited states in cationic molecular clusters : model studies against ab initio calculations in small PAH clusters* », **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 18, 3545 (2016).
35. V. Chilkuri, **N. Suaud**, N. Guihéry, « *High-Spin Chains and Crowns from Double-exchange Mechanism* », **Crystals**, 6, 39 (2016).
36. V. Campbell, M. Tonelli, I. Cimatti, J.-B. Moussy, L. Tortech, Y. J. Dappe, E. Rivière, R. Guillot, S. Delprat, R. Mattana, P. Seneor, Ph. Ohresser, E. Otero, F. Koprowiak, V. Chilkuri, **N. Suaud**, N. Guihéry, A. Galtayries, M.-A. Arrio, Ph. Saintavit and T. Mallah, « *Engineering the magnetic coupling at the molecule/electrode interface between self-assembled metal complexes and epitaxial ferrimagnetic iron oxide* », **Nature Comm.**, 7, 13646 (2016).
37. C. G. Werncke, M.-A. Bouammali, J. Baumard, **N. Suaud**, C. Martins, N. Guihéry, L. Vendier, J. Zheng, J.-B. Sortais, Ch. Darcel, S. Sabo-Etienne, J.-P. Sutter, S. Bontemps, C. Pichon, "*Ising-type Magnetic Anisotropy and Slow Relaxation of the Magnetization in Four-Coordinate Amido-Pyridine  $Fe^{II}$  Complexes*", **Inorg. Chem.**, 55, 10968 (2016).

**En cours**

38. O. Arcelus, N. A. Katcho, and J. Carrasco, **N. Suaud**, « *Insight from first principles into the stability and magnetism of alkali-metal superoxide nanoclusters* », **Phys. Rev. B**, soumis
39. A. K. Bar, N. Gogoi, C. Pichon, V. M. L. Durga Prasad Goli, M. Tlijeni, C. Duhayon, N. Suaud, N. Guihéry, A.-L. Barra, S. Ramasesha, J.-P. Sutter « *Heptacoordinated  $Fe(II)$  complexes : Promising Ising-spin Building Units Towards Heteropolynuclear Nano-Magnets* », **Chem. Sci.**, à soumettre

## 7.3 Actes de congrès

1. A. Gaita-Ariño, S. Cardona-Serra, J. Clemente-Juan, E. Pinilla-Cienfuegos, **N. Suaud**, J. Palacios, "*Magnetic polyoxometalates in molecular electronics*", **International Chemical Congress of Pacific Basin Societies**, Dec **2010**, Honolulu, HI, United States ;
2. E. Coronado, S. Cardona-Serra, J. Clemente-Juan, E. Pinilla-Cienfuegos, **N. Suaud**, "*Polyoxometalates in molecular spintronics*" **International Chemical Congress of Pacific Basin Societies**, Dec **2010**, Honolulu, HI, United States.

## 7.4 Liste de communications orales

### Réunions et Ateliers à caractère National

- 2003** 1. "*Des Mécanismes Microscopiques aux Comportements Macroscopiques. Une approche associant Calculs Ab Initio et Hamiltoniens Effectifs. Exemple de composés à valence mixte.*", séminaire donné devant le LSDSMS, Montpellier, mars 2003.
2. "*Des Mécanismes Microscopiques aux Comportements Macroscopiques. Une approche associant Calculs Ab Initio et Hamiltoniens Effectifs. Exemple de composés à valence mixte*", séminaire donné devant le ILL, Grenoble, avril 2003.
- 2008** 3. "*Polyoxométallates*", Journées de l'IRSAMC, Perpignan, 26 janvier 2008.
- 2009** 4. "*Propriétés magnétiques de POM*", Réunion GDR Mico, Aspet, octobre 2009.
5. "*Couplage magnétique entre 2 électrons induit par un champ électrique dans un ion polyoxométallate*", Réunion GDR MCM, Dourdan, décembre 2009.
- 2010** 6. "*Etude des mécanismes microscopiques des transitions de composés à effet LIESST*", Séminaire au CRISMAT, Caen, avril 2010 (invité)
- 2015** 7. « Étude théoriques des propriétés magnétiques des ions polyoxométalates », Journées TOUCAM, Toulouse, novembre 2015.
8. « Chimie Quantique appliquée aux Systèmes Magnétiques : les ions Polyoxométallates », Réunion GDR-MCM2, Dourdan, décembre 2015.

### Conférences et Workshops Internationaux

- 2000** 1. "*Ab initio evaluation of the local effective interactions in  $\alpha'NaV_2O_5$* ", **Quantum Chemistry of the Excited States**, Dresde (Allemagne), mai **2000**.
- 2001** 2. "*Ab initio analysis of the transfer effective integrals in the  $\alpha PW_{12}O_{40}$  heteropolyoxometalate anions*", "**NATO ASI on Polyoxometalate Molecular Science**", Ténérife (Espagne), août-septembre **2001**.
3. "*Ab initio analysis of the electron transfer effective integrals in the  $\alpha PW_{12}O_{40}$  heteropolyoxometalate anions*", "**Mid-Term Review Meeting**" du réseau MolNanoMag, Dourdan (France), décembre **2001**.
- 2002** 4. "*Determination of the electronic repulsion in the  $\alpha PW_{12}O_{40}$  heteropolyoxometalate anions from ab initio calculations*", réunion de travail, Tarragona (Espagne), mai **2002**.

5. "Determination of the main electronic interactions in the  $\alpha$ PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> heteropolyoxometalate anions from *ab initio* calculations", réunion de travail du réseau **MolNanoMag**, Manchester (R.U.), décembre **2002**.
- 2003** 6. "Electron delocalization and electrostatic repulsion at the origin of the diamagnetic properties of polyoxometalate ions reduced by an even number of electrons", réunion de travail, Barcelone (Espagne), octobre **2003**.
- 2004** 7. "Electron delocalization and electrostatic repulsion at the origin of the diamagnetic properties of polyoxometalate ions reduced by an even number of electrons", "**Quantum Effects in Molecular Magnets Kick-off Meeting**", Valence (Espagne), 28-29 mai **2004**.
8. "The origin of the diamagnetism of 2-electron-reduced polyoxometalates : An *ab initio* + model Hamiltonian calculations approach", première réunion du **COST26 "Understanding and predicting the electronic, magnetic and structural properties of polyoxometalates"**, Padova (Italie), 12-13 novembre **2004**. (invité)
- 2005** 9. "A study of the Kondo effect using localized/delocalized orbitals", réunion **PICS**, Sitges (Espagne) janvier **2005**.
10. "The origin of the diamagnetism of 2-electron-reduced polyoxometalates : An *ab initio* + model Hamiltonian calculations approach", réunion **CECAM**, Lyon, 11-13 juillet **2005**.
11. "An *ab initio* and effective Hamiltonian calculations approach of the magnetic properties of Polyoxometalates", réunion **COSTD26 "Understanding and Prediction of Magnetic Properties in Molecules and Solids"**, Londres, 01-03 septembre **2005**.
- 2006** 12. "POMs", réunion **PICS**, Jujols, 14-17 juin **2006**.
13. "Mixed-valence polyoxometalates : Spin coupling and electron distribution in the decawolframate anion reduced by two electrons", réunion du **COST26 "Understanding and predicting the electronic, magnetic and structural properties of polyoxometalates"**, Strasbourg 29-30 septembre **2006**.
- 2009** 14. "Magnetic Properties of POM", **Jujols-4**, Zeegse (Pays-Bas), mai **2009**.
15. "Origin of the Magnetic Properties of 2-electron POM", **Polyoxometalate Symposium**, Bremen (Allemagne), juillet **2009**.
- 2010** 16. "Magnetic Properties of POM", **Jujols-5**, Horta de Sant Joan (Espagne), novembre **2010**.
- 2012** 17. "Magnetic coupling in open-shell polycyclic hydrocarbons", **Jujols-6**, Séville (Espagne), janvier **2012**.
18. "Theoretical Study of Magnetic Properties of Reduced Polyoxometalates", **ICCC40**, Valencia (Espagne), septembre **2012**.
19. "POM", Frontiers in Metal Oxide Cluster Science 2012, **FMOCS**, Lanzarote (Espagne), novembre **2012** (invité).
- 2013** 20. "Magnetic Properties of POM", **1<sup>st</sup> European Conference on Polyoxometalate Chemistry for Molecular Nanoscience (PoCheMon)**, Ténérife (Espagne), mai **2013**.
21. "Origin of the Magnetic Properties of POM", **WorkShop IDEMAT**, Centre Franco-Sibérien de Formation et de Recherche, Rennes (France), juin **2013**.
- 2014** 22. "Spectroscopy of magnetic systems : questions raised by a CASPT2 user", **Workshop Excited states from small molecules to more complex systems**, Marne-la-Vallée (France), avril 2014.

23. "Quantum Chemistry Evaluation of the Microscopic Parameters at the Origin of the Magnetic Properties of Reduced POMs", **IV<sup>th</sup> International Workshop on Transition Metal Clusters (IWTMC)**, Novossibirsk (Russie), septembre **2014** (invité).
- 2015** 24. "Effective and Model Hamiltonians", (tutorial), **JUJOLS VIII**, Bages (France), Juin 2015.
25. "WFT and effective Model Hamiltonians applied to magnetic POM", **PoCheMon meeting**, Paris (France), novembre 2015 (invité).

#### Communications orales (connues) faites par Vijay Gopal Chilkuri sur son travail de thèse

1. ESPA2012, Barcelone (Espagne) (2012)
2. EUCO-CC9, Sopron (Hongrie) (2013)
3. SIMPS2013, Ax-les-Thermes (France), (2013)
4. ESPA2014, Badajoz (Espagne) (2014).

## 7.5 Liste d'étudiant(e)s encadré(e)s

J'ai encadré ou co-encadré **1 étudiante de L2, 1 étudiant le L3 Parcours Spéciaux (projet), 2 étudiants de M1 chimie, 2 étudiant(e)s de M1 physique, 11 étudiant(e)s de M2 chimie, 3 étudiants de M2 physique et 2 étudiants en thèse**. J'ai aussi suivi de près les activités de recherche de **2 autres étudiants en thèse** du groupe SEM.

Si on exclu les étudiant(e)s encadrés récemment dont les travaux n'ont pas encore donné lieu à des publications, tous les étudiant(e)s -hormis l'étudiante en L2 pour laquelle seul un travail de bibliographie sur les POM était possible et une étudiante de M1- ont cosigné au moins un article à l'issue de leur travail avec moi.

Concernant les POM, **Annaël Brunet** a effectué un stage de L2 de 4 semaines. C'est en partie grâce à elle que je me suis rendu compte de l'étendue des domaines d'utilisation des POM; **Ondrej Svoboda** et **Yoan Masaro** ont travaillé sur le  $V_{14}$ ; **Thomas Dupleix** et **Maxime Arnal** ont travaillé sur le  $V_{15}$ ; les résultats obtenus sont intéressants mais ce travail demande à être poursuivi. Enfin, une longue collaboration avec **Alejandro Gaita-Ariño** a commencé durant sa thèse, s'est poursuivie lors de son post-doctorat de 5 mois à Toulouse et dure encore.

**Marie-Laure Bonnet** et **Florence Turpin** ont effectué leur stage sur l'étude de composés à effet LIESST.

**Tim Krahl** a travaillé sur un composé à transition de spin.

**Thibault Térencio** a travaillé sur la mise en évidence de l'importance des mécanismes de polarisation de spin dans le couplage à longue distance au travers de chaînes organiques.

**Lionel Lacombe** et **Bartélémy Pradines** ont cherché à élucider la structure électronique du composé  $NiGa_2S_4$ .

**Luis Escalera**, étudiant du Master 2 de chimie TCCM de l'Université de Valencia, est venu effectuer un stage de 3 mois avec moi pour apprendre les techniques d'extraction des paramètres d'anisotropie magnétique. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au couplage entre les phonons et l'anisotropie magnétique dans des complexes du  $Mn^{2+}$  et du  $Cu^{2+}$ . Le but de ce

travail est de quantifier l'une des sources de décohérence affectant les systèmes proposés comme « calculateurs quantiques ».

La stage de **Lalita Uribe-Ordoñez** a porté sur une tentative d'étendre aux systèmes magnétiques inorganiques de travail d'amélioration de la qualité des OM magnétiques que nous avons développé sur des systèmes organiques. Ces recherches demandent encore pas mal de travail.

J'ai aussi encadré les travaux de stage de **Rémi Maurice, Florian Koprowiak, Benjamin Cahier, Julie Baumard Mohammed-Amine Bouammali** et **Rana Hamze** sur l'origine microscopique de l'anisotropie magnétique et aidé à la thèse de **Roland Bastardis**.

Ma collaboration avec **Léo Dontot** est assez différente dans la mesure où nous avons étudié les mêmes molécules (monocation de  $(bz)_2$  ou  $(pyr)_2$ ) avec par des approches différentes (DFTB-CI / CASPT2).

Enfin, **Corentin Boilleau** et **Vijay Gopal Chilkuri** ont effectué leur thèse sous ma co-direction. La plus grosse partie du travail de Corentin a porté sur l'origine des mécanismes à l'origine du phénomène LIESST. Nous avons consacré à ce travail énormément d'énergie, de temps humain et machine, avons beaucoup investi, beaucoup compris mais au final peu publié. Une source de réconfort est que ce travail a été apprécié et largement cité. Corentin Boilleau s'est aussi impliqué dans des travaux complètement différents, à savoir la possibilité d'extraire à partir de calculs DFT, et donc mono-déterminantaux, l'intensité de mécanismes subtils dans des composés de spins  $S=1$  ou à double échange. Vijay a développé deux approches complémentaires pour mieux comprendre le mécanisme de double échange. Il a montré par des calculs DFT la possibilité que des molécules purement organiques de type graphénique présentent un état fondamental de spin non minimal quand elles sont ionisées (je n'ai pas encadré ce travail). Il a aussi développé une approche basée uniquement sur un hamiltonien modèle de double échange et perfectionné un code qu'il a abondamment exploité. Il a mis ainsi en évidence l'importance de la topologie de systèmes 0D dans l'expression du double échange. Il a de plus fourni d'importantes informations sur le comportement de systèmes linéaires quand ils sont soumis à un champ magnétique et en particulier sur leur propriété de transport électrique.

### Liste des étudiants

*Stage de L2 (4 semaines) :*

2008 : Annaël Brunet.

*Projet de L3 Parcours Spéciaux (un semestre, à distance) :*

2015 : Maxime Arnal.

*Projet de M1 Chimie (un semestre) :*

2016 : Mohammed-Amine Bouammali (1 article accepté).

*Stage de M1 Chimie (1 mois) :*

2009 : Ondrej Svoboda (2 articles) ;

2016 : Mohammed-Amine Bouammali (1 article accepté).

*Stage de M1 Physique (8 semaines) :*

2013 : Thomas Duplex ;

2015 : Julie Baumard (1 article accepté).

*Stage de M2R Chimie (5 mois) :*

2006 : Marie-Laure Bonnet (1 article), Benoît Corretja (1 article) ;  
2007 : Florence Turpin ;  
2008 : Rémi Maurice (1 article) ;  
2010 : Thibaut Terencio (1 article) ;  
2011 : Tim Krah (1 article) ;  
2014 : Florian Koprowiak (1 article accepté), Benjamin Cahier (1 article accepté) ;  
2016 : Rana Hamze.

*Stage de M2R Physique (4 mois) :*

2007 : Yoan Masaro (1 article) ;  
2013 : Lionel Lacombe ;  
2014 : Bartélémy Pradines (1 article).

*Stage de M2R Erasmus-Mundus (3-4 mois) :*

2013 : Lalita Uribe-Ordóñez ;  
2015 : Luis Escalera-Moreno.

*Co-direction de thèse :*

2007-2011 : Corentin Boilleau (4 articles) ;  
2012-2015 : Vijay Gopal Chilkuri (2 articles publiés, 1 accepté, 2 en préparation) ;

ATER (1 an)

2008 : Pierre Labèguerie (2 articles) ;

Thèse puis post-doctorant (6 mois) :

2001-2002, 2005 : Alejandro Gaita-Ariño (7 articles).

## 7.6 Principales Collaborations et Réseaux de Recherche

### Collaborations Locales

1. A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon (LCC) ;
2. J.P. Sutter, C. Pichon (LCC) : 1 article accepté.

### Collaborations Nationales

1. T. Mallah (Orsay) (ANR TEMAMA) : 1 article publié, 1 accepté ;
2. A.L. Barra (Grenoble) (ANR TEMAMA) : 1 article ;
3. R. Bastardis (Perpignan) : 7 articles ;
4. E. Cadot, P. Mialane (Institut Lavoisier, Versailles) : 1 article en cours d'écriture.

### Collaborations Internationales

1. E. Coronado, J.M. Clemente-Juan, A. Gaita-Ariño (ICMol, Valencia), STMS (1 semaine en octobre 2013, 1 semaine en septembre 2015) : 8 articles, 2 actes de congrès ;
2. J. Poblet, X. López, C. de Graaf, R. Caballol (Université de Tarragona), Chercheur invité (1 mois, septembre 2006), STMS (1 semaine en avril 2009, 1 semaine en octobre 2013) : 5 articles.

### Réseaux de Recherche Nationaux

1. GDR "*Magnétisme et Commutation Moléculaire*" (**MCM**);
2. GDR "**C'Nano**";
3. GDR "*Nouveaux états électroniques des matériaux*" (**NEEM**);
4. GDR "*Matériaux et Interactions en Compétition*" (**MICO**);
5. PPF "*Fermions Fortement Corrélés*" (**FFC**);
6. PEPS Toulouse-Perpignan;
7. ANR TEMAMA

### Réseaux de Recherche Internationaux

1. COST "*Understanding and Prediction of Magnetic Properties in Molecules and Solids*";
2. Réseau européen **Magmanet**;
3. Projet "*Ultrafast dynamic imaging of complex molecules by laser induced electron diffraction*", Futura In Ricerca di Base (FIRB, Italy);
4. COST "*Understanding and predicting the electronic, magnetic and structural properties of polyoxometalates*";
5. COST "*Polyoxometalate Chemistry for Molecular Nanoscience*" (**PoCheMoN**);
6. Centre Franco-Sibérien pour la formation et la recherche *IDeMat*;
7. COST (**MolSpin**)

## 7.7 Enseignements

### Travaux Pratiques

1. *Modélisation* en L1;
2. *Cinétique* en L1;
3. *Thermodynamique* en L2;
4. *Atomistique et Liaison Chimique* en L3 Chimie;
5. *Modélisation* en L3 Chimie;
6. *Spectroscopie* en L3 Chimie;
7. *Chimie Organique Physique* en Maîtrise de Chimie;
8. *Spectroscopie M1 Sciences Physiques*;
9. *Matériaux et Composés Moléculaires à Propriétés Électroniques Remarquables* en M1 Chimie.

### Travaux Dirigés

1. *Outils de Base, Chimie et Atomistique* en L1 SFA;
2. *Atomistique et Chimie des solutions*, L1 SN et L1 CR.

3. *Thermodynamique* en L2 Chimie ;
4. *Mécanique Quantique* en L2 Physique ;
5. *Propriétés Electromagnétiques de la Matière* en L3 Sciences Physiques ;
6. *Matériaux et Composés Moléculaires à Propriétés Électroniques Remarquables* en M1 Chimie.

#### Cours

1. *Atomistique* en L1 ;
2. *Atomistique* en L2 Physique.

#### Cours-TD

1. *Chimie* en L0 Cap Réussite, L1a Cap Réussite et L1 Rebondir ;
2. *Atomistique et Liaisons Chimiques* en L1 Parcours Spéciaux ;
3. *Spectroscopie et Atomistique* en L2 Parcours Spéciaux.

#### Colles

1. *Chimie* en Math'Sup PCSI au lycée P. de Fermat.

#### Écoles thématiques

1. "*Magnetic Properties II : an ab initio Approach*", XRQTC Summer School 2010 "**Chemical and Physical Properties of Polyoxometalates**", Barcelone (Espagne), juin 2010 (invité).
2. « *Model Hamiltonians for Magnetism* », M2 TCCM Erasmus Mundus, Toulouse, septembre 2014 (invité).
3. « *Heisenberg Hamiltonian : Theory and Programming* », LTTC, 2015 et 2016.
4. « *Model and Effective Hamiltonians for Magnetic Systems : application to Magnetic POMs* », ESMOLNA, Paris, octobre 2015.

## 7.8 Responsabilités scientifiques, pédagogiques et administratives

#### Responsabilités Scientifiques et activités d'expertise

1. **Coordinateur local** du COST "Polyoxometalate Chemistry for Molecular Nanoscience" ;
2. **Coordinateur local** du COST "Understanding and predicting the electronic, magnetic and structural properties of polyoxometalates" ;
3. **Responsable** du projet x2010085079 de demandes de moyens de calcul à l'IDRIS et au CINES (2006-2010) : 12 chercheurs permanents et 3 non-permanents concernés issus de 5 laboratoires français (LCPQ, LCC, LSPCMIB, CEMES (Toulouse), CIRIMAT (Caen)) et 3 universités étrangères (Syrie, Tunisie, Espagne) ;
4. **Responsable** du projet x2010085079 de demandes de moyens de calcul au CINES (2011) : 4 chercheurs permanents et 3 non-permanents concernés issus de 2 laboratoires français (LCPQ, LSPCMIB) ;

5. **Responsable** des projets 1042, 1044, 1508 et 1517 acceptés par le centre de calcul CAL-MIP ;
6. **Responsable** du choix du matériel informatique de calcul, des aspects administratifs et financiers du projet ANR TEMAMA (2009-2013) ;
7. **Responsable** du choix du matériel informatique de calcul d'un projet AO3 (2011) ;
8. **Membre** du bureau du PPF "Fermions Fortement Corrélés" ;
9. **Membre** du conseil de laboratoire et de la commission informatique du LCPQ ;
10. **Evaluation** de dossiers pour ECOS-Sud (Evaluation-Orientation de la Coopération Scientifique) ;
11. **Referee** régulier (ACS Nano, CPL, EJIC, JCTC, JPC, JSSS, PCCP, IC, ...)

### Jurys de thèse

1. Murad Abbas Abdallah AlDamen, ICMol, Université de Valencia, décembre 2008 ;
2. Susana Romo, Université de Tarragona, avril 2009 ;
3. Julien Soret, CRISMAT, Université de Caen Basse-Normandie, avril 2010 ;
4. Corentin Boilleau, LCPQ, Université de Toulouse, juillet 2011 ;
5. Xavier Aparicio Anglès, Université de Tarragona, octobre 2013 (suppléant non sollicité) ;
6. Sergi Saureu Artensosa, Université de Tarragona, mai 2016 (suppléant non sollicité) ;
7. Vijay Gopal Chilkuri, Université de Toulouse, octobre 2016.

### Comités de sélection

1. **Membre** du comité de sélection 32MCF0746 en section 32 (2013) ;
2. **Président** du jury de sélection d'un Assistant Ingénieur (ASI) pour le laboratoire d'Aérodynamique de Toulouse (2013).

### Responsabilités Pédagogiques

1. **Responsable** de l'unité d'enseignement "Spectroscopies" du M1 Sciences Chimiques et Physiques (depuis 2011, 8-18 étudiants, 3 enseignants) ;
2. **Responsable** de l'unité d'enseignement "Atomistique et Liaisons Chimique" des parcours spéciaux de L1 (depuis 2012, 50-105 étudiants, 2 enseignants) ;
3. **Responsable** de l'unité d'enseignement "Chimie-Spectroscopie" des parcours spéciaux de L2 (depuis 2012, 10-12 étudiants, 2 enseignants) ;
4. **Responsable** des TD et TP de l'UE "Matériaux et Composés Moléculaires à Propriétés Électroniques Remarquables" en M1 Chimie, choix du contenu, préparation et rédaction des cahiers (depuis 2004, 5-18 étudiants, 2 enseignants) ;
5. **Co-responsable** local du Master Erasmus Mundus "Theoretical Chemistry and Computational Modelling" (depuis 2015, 2-3 étudiants à Toulouse) ;

### Responsabilités Administratives

1. **Membre élu** du conseil de la Faculté de Science et d'Ingénierie (FSI) (2011-2014) ;
2. **Co-animateur** de la Commission du Personnel de la FSI (2011-2014) ;

#### **Actions de promotion de l'UPS et des Métiers de la Recherche**

1. **Représentant** du Département de Chimie de l'UPS au salon InfoSup (2007, 2008, 2010, 2014) ;
2. **Co-encadrement** du stage d'observation d'élèves de 3ème (décembre 2012, février 2014, juin 2014) ;
3. **Présentation** du métier d'Enseignant-Chercheur, Forum des métiers du lycée P. de Fermat, Toulouse (janvier 2012) ;
4. **Présentation** des Licences Parcours-Spéciaux de l'UPS, Forum des métiers du lycée P. de Fermat, Toulouse (janvier 2012).

#### **Responsabilités Collectives**

1. Sauveteur Secouriste du Travail (depuis 2005) ;
2. Manipulation Extincteurs (2010) ;
3. Évacuation Incendie (2010).

#### **Autre**

1. **Développement** de tests en ligne pour l'UE "Matériaux à Propriétés électroniques remarquables" du M1 Chimie ;
2. **Rapporteur** de dossiers de stage d'étudiants de L1-M2 (Chimie et Physique) ;
3. **Membre** du jury d'évaluations des projets des étudiants de L1 Parcours Spéciaux ;
4. **Parrain de thèse** de Carlos Bartual (LCC), Roland Bastardis (LCPQ), Stefano di Sabatino (LPT).

